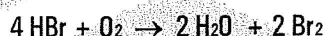
= CINÉTICA QUÍMICA =

1º) Para la reacción de oxidación del bromuro de hidrógeno, que tiene lugar según la ecuación:



$$4\,HBr + O_2 \rightarrow 2\,H_2O + 2\,Br_2$$

Escribir la expresión de la velocidad de reacción en función de la concentración de cada una de las sustancias que intervienen en la reacción.

2º) Para la reacción del ejercicio anterior, la siguiente ecuación de velocidad:

$$v = k\,.\,[HBr]^4\,.\,[O_2]$$

¿Qué probabilidades tiene de ser correcta?. Razone la respuesta.

3º) Si el tiempo se expresa en segundos y las concentraciones en mol.L^{-1}, deducir las unidades de la constante de velocidad, k, para una reacción de segundo orden total.

4º) Una de las reacciones responsables de la destrucción de la capa de ozono es:



$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$$

Esta reacción se ha estudiado en el laboratorio, a 25ºC, obteniendo los siguientes datos:

Exper.	Concentrac. inicial (mol/l)		Velocidad inicial (mol.L^{-1}.s^{-1})
	[NO]	[O_3]	
1ª	$1'0.10^{-6}$	$3'0.10^{-6}$	$0'66.10^{-4}$
2ª	$1'0.10^{-6}$	$9'0.10^{-6}$	$1'98.10^{-4}$
3ª	$3'0.10^{-6}$	$9'0.10^{-6}$	$5,94.10^{-4}$

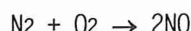
A partir de estos datos: a) determine la ecuación de la velocidad ; b) calcule el valor de la constante de velocidad.

5º) Para la reacción de oxidación del óxido nítrico a dióxido de nitrógeno: $2\,NO + O_2 \rightarrow 2\,NO_2$ se ha encontrado experimentalmente que, cuando se duplica la concentración de los dos reactivos, la velocidad se hace ocho veces mayor, pero si se duplica solamente la concentración de oxígeno, la velocidad sólo se hace el doble. Deducir la ley diferencial de la velocidad.

CINÉTICA QUÍMICA

VELOCIDAD Y EQUILIBRIO EN QUIMICA

Para que un proceso químico sea observable es preciso que se lleve a efecto con cierta rapidez. Así, por ejemplo, a pesar de los elevados porcentajes de oxígeno y nitrógeno existentes en la composición del aire, la reacción:



$$N_2 + O_2 \rightarrow 2NO$$

tiene lugar con tal lentitud, que es prácticamente inobservable. En ocasiones, por el contrario, una reacción puede verificarse con tal rapidez que se convierta en explosiva. La combustión del hidrógeno constituye un ejemplo típico de este tipo de reacciones.

Una reacción química cuyo ritmo de transformación sea lento, no suele tener ningún interés en la industria química, ya que, por lo general, lo que se busca con la reacción es la obtención de un determinado producto en cantidades apreciables. Lo anterior pone de manifiesto la necesidad de conocer la rapidez con la que los reactivos se transforman en productos en una reacción química, es decir, su velocidad. La parte de la química que se preocupa del estudio de la evolución de las reacciones químicas, de su velocidad y de la influencia de los diferentes factores que pueden afectarla recibe el nombre de *cinética química*.

LA VELOCIDAD DE LOS PROCESOS

El concepto de velocidad de reacción

Se define la velocidad v de una reacción, como la cantidad de reactivo que se consume, o la de producto que se forma, por unidad de volumen en la unidad de tiempo.

Dado que la cantidad de sustancia por unidad de volumen en una disolución, se denomina concentración, y teniendo en cuenta que, por lo general, tanto los reactivos como los productos se hallan en disolución, ya sea líquida, sólida o gaseosa, la velocidad de reacción representa la variación de concentración de una cualquiera de las sustancias que intervienen en la reacción por unidad de tiempo.

Para una reacción del tipo:



$$A + B \rightarrow C + D$$

donde A y B representan los reactivos y C y D los productos, la velocidad se puede expresar, recurriendo a la notación de incrementos, en la forma:

$$V = \frac{\Delta[c]}{\Delta t}$$ y se mide en mol/l · s.

(Los paréntesis significan "concentración".)

Recordando el significado de $\frac{\Delta}{\Delta t}$ como la rapidez con que varía algo, la anterior expresión indica que v es, en efecto, la rapidez con la que varía (aumenta) la con-

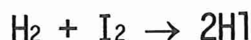
© PROF. VÍCTOR M. VITORIA - vitocronos@hotmail.com

centración ([ ]) del producto C con el tiempo. Junto con la anterior, son expresiones equivalentes de la velocidad:

$$v = \frac{-\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{-\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$

dado que, si la masa se mantiene constante, la velocidad con la que aparecen los productos tiene que ser igual a la velocidad con la que desaparecen los reactivos. El signo negativo se introduce para compensar el que corresponde a la disminución de la concentración de los reactivos; de este modo, el valor de la velocidad resulta igual y positivo cualquiera que sea la sustancia A, B, C o D elegida.

Para una reacción como la de síntesis del yoduro de hidrógeno:



$$H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$$

por cada mol de hidrógeno molecular H_2 que se consume, se producen dos moles de yoduro de hidrógeno HI; como ambos procesos se dan al mismo tiempo, la velocidad de aparición del producto es, en este caso, el doble de la de desaparición de uno cualquiera de los reactivos. La velocidad de reacción ha de ser única y viene dada por cualquiera de las ecuaciones siguientes:

$$v = \frac{-\Delta[I_2]}{\Delta t} = \frac{-\Delta[H_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[HI]}{\Delta t}$$

Para una reacción más general, del tipo:



$$aA + bB \rightarrow cC + dD$$

el resultado anterior puede expresarse en la forma:

$$v = -\frac{1}{a}\cdot\frac{[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b}\cdot\frac{[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c}\cdot\frac{[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d}\cdot\frac{[D]}{\Delta t}$$

La determinación de la velocidad de reacción

En general, la velocidad de una reacción varía con el tiempo, pues al principio la concentración de los reactivos es elevada, pero a medida que la reacción progresa, dicha concentración disminuye y con ella la velocidad del proceso.

La determinación experimental de la velocidad de reacción en un momento dado, puede hacerse a partir de la gráfica que representa la variación con el tiempo de la concentración de una cualquiera de las sustancias que intervienen. El cálculo de la pendiente permite estimar la velocidad. La tabla adjunta muestra los resultados obtenidos para la reacción de descomposición: $2HI \rightarrow I_2 + H_2$ al medir la concentración de HI a intervalos sucesivos de tiempo de 10 minutos cada uno, mediante la toma de muestras de la mezcla gaseosa y su posterior análisis químico.

La representación gráfica de los pares de valores tiempo-concentración indica que la curva es decreciente, lo que significa que la concentración de reactivo disminuye con el tiempo. La velocidad de reacción en el último intervalo de tiempo, por ejemplo, vendrá dada por:

$$v = -\frac{1}{2}\cdot\frac{\Delta[HI]}{\Delta t} = -\frac{1}{2}\cdot\frac{(0'78 - 0'79)}{(80 - 70)} = 0'5\cdot 10^{-3}\ \frac{mol}{l\cdot min}$$

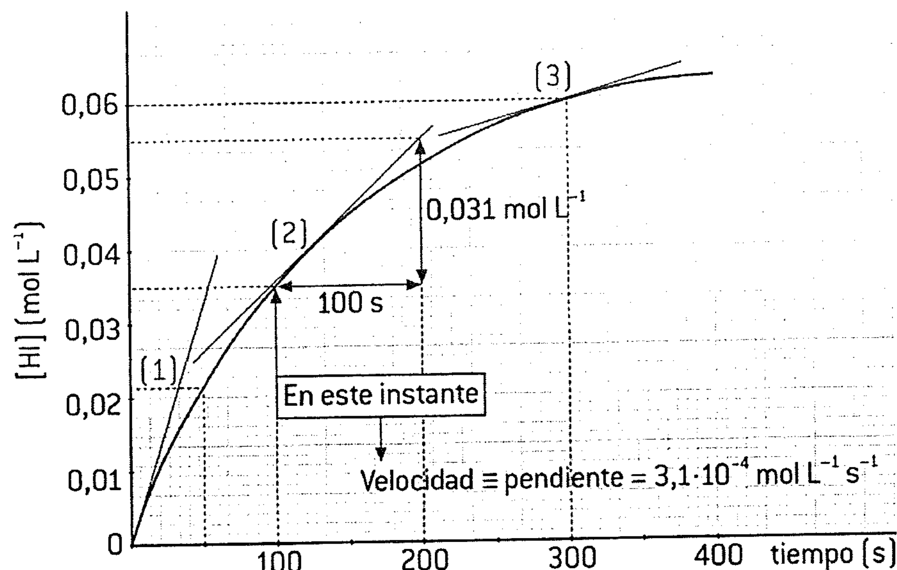
Es un ejemplo
ejemplo = de la pag anterior
T = 2s ⇒ [C] = 0,01 M
T = 10s ⇒ [C] = 0,5 M
$V = \frac{0,5 - 0,01}{10 - 2} = 0,613$ mol/l

© PROF. VÍCTOR M. VITORIA - vitocronos@hotmail.com

es decir,

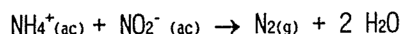
$v = 0{,}83 \cdot 10^{-5}$ mol/l · min

El tomar con signo negativo la variación de la concentración de los reactivos equivale a considerar siempre la velocidad de reacción positiva



La concentración de los reactivos

Casi todas las reacciones químicas avanzan con más rapidez si se aumenta la concentración de uno o más de los reactivos.
Por ejemplo: la lana de acero arde con dificultad en el aire el cual contiene 20% de oxígeno, pero enciende con llama blanca y brillante en oxígeno puro.
Es decir, que al variar la concentración de oxígeno se manifiesta un comportamiento diferente.
Dependencia de la velocidad con la concentración: la disminución de la velocidad de reacción con el paso del tiempo, es muy típica de las reacciones. La velocidad de reacción disminuye conforme se reduce la concentración de los reactivos, y a la inversa, la velocidad aumenta cuando se incrementa la combinación de los reactivos.
Una forma de estudiar el efecto de la concentración sobre la velocidad de reacción es determinar que de forma la velocidad al comienzo de una reacción depende de las concentraciones iniciales.
Por ejemplo:



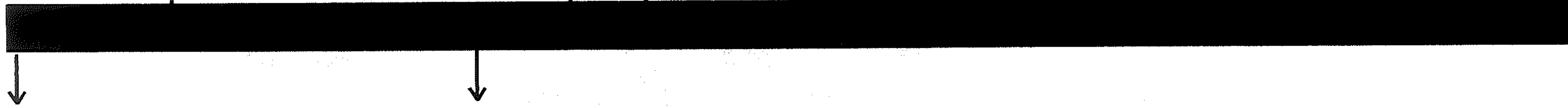
$$NH_4^+{}_{(ac)} + NO_2^-{}_{(ac)} \rightarrow N_{2(g)} + 2\ H_2O$$

Se podría estudiar la velocidad de esa reacción midiendo la concentración de NH_4^+ o NO_2^- en función del tiempo o midiendo el volumen de N_2 que se produce.

Una vez que se ha determinado la velocidad inicial de la reacción (en t=0) para diversas concentraciones iniciales de NH_4^+ y NO_2^- se pueden calcular las velocidades con diferentes concentraciones de NH_4^+ y NO_2^-

EVOLUCION DEL CONCEPTO DE ÁTOMO

DALTON →



1910: Modelo teórico de RUTHERFORD.
(Experiencia de bombardeo a láminas de oro)
- Átomo con núcleo central pequeño.
- Electrones giran en órbitas circulares.
- El átomo es neutro.

Goldstein (1886) y Thompson (1897)
Modelo Atómico tipo "sandía".
Rayos catódicos.
Chadwick (1932) Descubrimiento del electrón (real)

MODELO ATÓMICO DE BOHR

Postulado 1: Los electrones giran alrededor del núcleo en órbitas estacionarias sin emitir energía.
Postulado 2: Sólo son posibles las órbitas en las que el momento angular (mvr) es un múltiplo de $h/2\pi$.
Postulado 3: Cuando un electrón pasa de una órbita superior a una órbita inferior, la diferencia de energía entre ambas órbitas se emite en forma de radiación electromagnética. $E_2 - E_1 = h \cdot \nu$

Se basa experimentalmente en los ESPECTROS ATÓMICOS. (de emisión y de absorción).
(explicación de las series de líneas espectrales)
Se apoya teóricamente en la TEORÍA DE PLANCK: " La emisión de radiación electromagnética se produce en forma de diminutas partículas elementales" que él denominó quanta. Esta ley establece que los procesos subatómicos son de naturaleza discontinua.
Define el número cuántico principal n
Calculó la velocidad del electrón, el radio de su órbita y su energía.

DEFECTOS
Sus órbitas tendrían que ser elípticas (corrección de SOMMERFELD)
Su modelo sólo es aplicable al átomo de hidrógeno y otras especies monoelectrónicas.
No explica nuevas rayas que aparecieron en el espectro de hidrógeno.
Realmente los electrones no describen órbitas.

MECÁNICA CUÁNTICA MODERNA

1924 - LOUIS DE BROGLIE: Dualidad onda-corpúsculo

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v} = \frac{h}{p}$$

1932 - Principio de indeterminación de Werner HEISENBERG

MECÁNICA MATRICIAL

Es imposible medir simultáneamente, y con precisión absoluta, el valor de dos variables conjugadas.

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{h}{4\pi}$$

1933 - Modelo de Erwin SCHRÖDINGER

MECÁNICA ONDULATORIA

Describe al electrón como una onda que vibra alrededor del núcleo.

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8 \cdot \pi^2 \cdot m}{h^2} \cdot (E - V) \cdot \psi = 0$$

conduce a

NÚMEROS CUÁNTICOS

ORBITAL

Prof. VÍCTOR M. VITORIA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
Colegio COMPAÑÍA DE MARÍA

REGLA DE MADELUNG

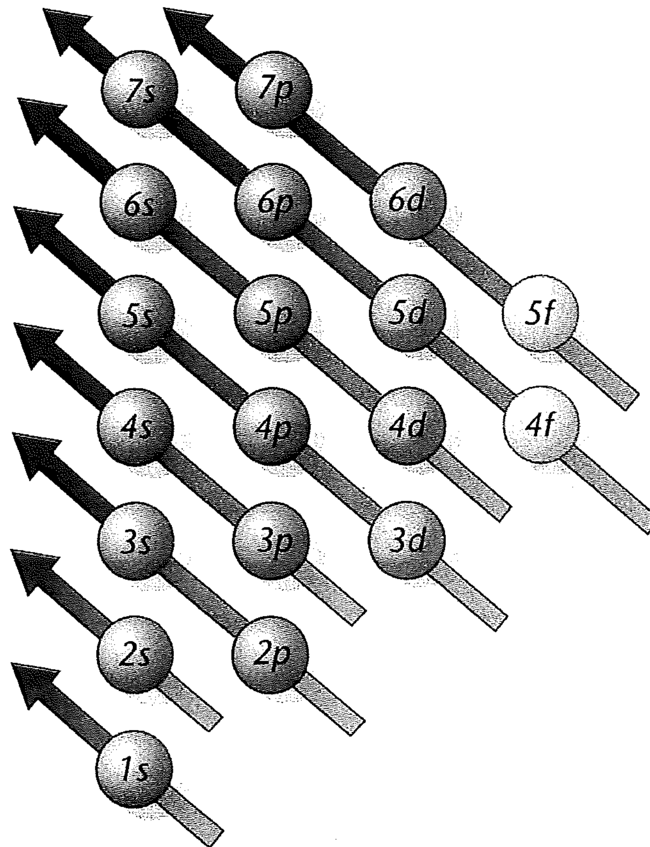
La energía de un orbital depende de los números cuánticos n, l y m. (sin campo magnético sólo de n y l)

Cálculo:

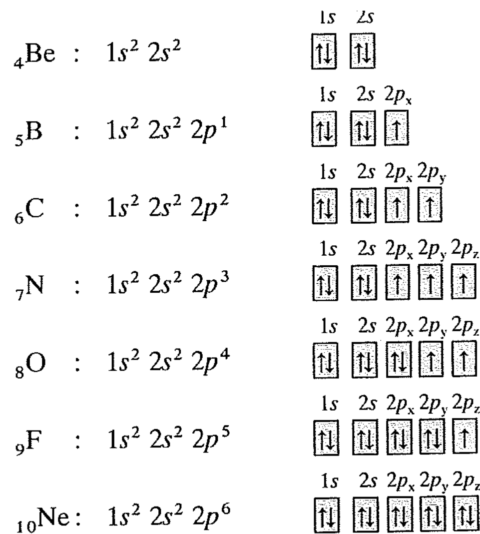
a) Sumar n y l
b) Tiene menor energía el que tiene n+l más bajo.
c) Si hay empate, tiene menor energía el de n menor.

Ejemplo: 4s $n = 4$ y $l = 0 \rightarrow n + l = 4$

3d $n = 3$ y $l = 2 \rightarrow n + l = 5 \rightarrow 3d > 4s$



CONFIGURACIONES ELECTRÓNICAS



$_{4}Be$: $1s^2\ 2s^2$

$_{5}B$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^1$

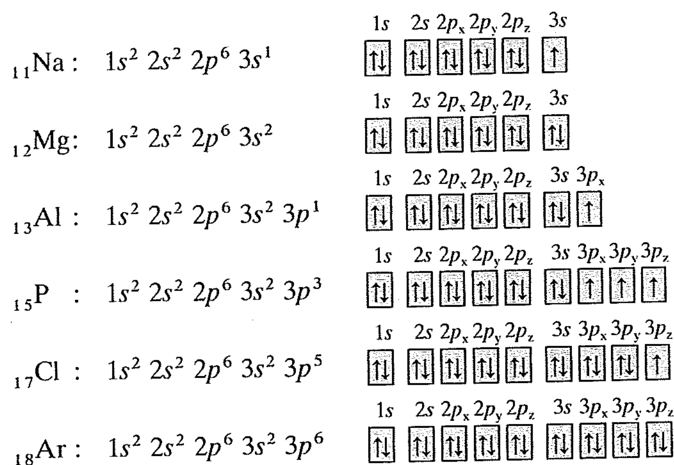
$_{6}C$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$

$_{7}N$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^3$

$_{8}O$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^4$

$_{9}F$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^5$

$_{10}Ne$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$



$_{11}Na$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1$

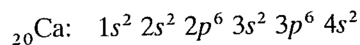
$_{12}Mg$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2$

$_{13}Al$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^1$

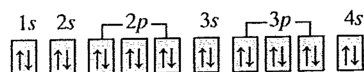
$_{15}P$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^3$

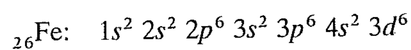
$_{17}Cl$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^5$

$_{18}Ar$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$

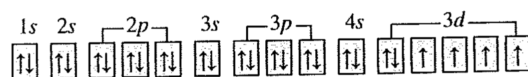


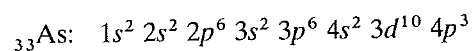
$_{20}Ca$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2$



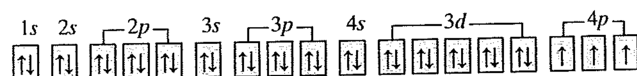


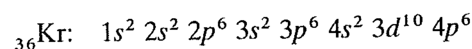
$_{26}Fe$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^6$



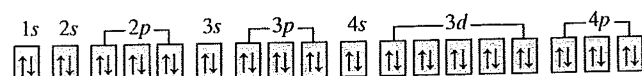


$_{33}As$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^3$



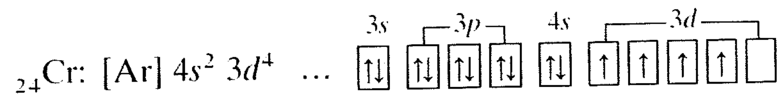


$_{36}Kr$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6$

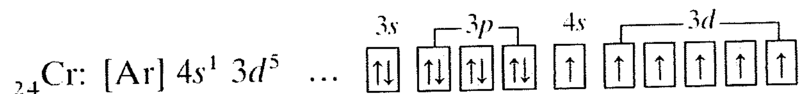


EXCEPCIONES A LA REGLA DE MADELUNG

El cromo sería:

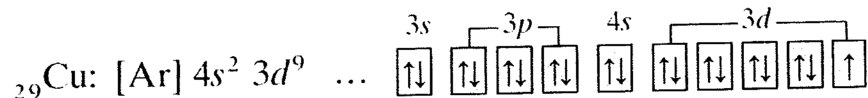


pero realmente es:

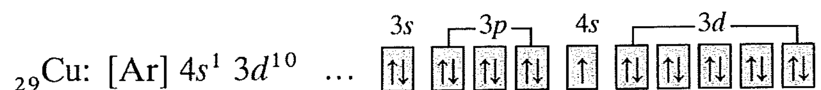


(lo mismo sucede con el molibdeno pero no con el wolframio)

Algo parecido sucede con el cobre, la plata y el oro.
El cobre debería ser:



pero es:



RAZONES:

La bonificación energética de los orbitales d semillenos. Un orbital d semilleno confiere más estabilidad a la estructura electrónica del átomo por lo que se sitúan de esa manera.

Ya se ha explicado que la **energía reticular(U)** es la energía que se libera al formarse la red cristalina y que compensa la aparente falta de energía en los procesos de ionización.

La energía del cristal es mínima cuando la energía reticular desprendida en su formación es máxima. Un compuesto es tanto más estable cuanto mayor sea U. Esta energía es directamente proporcional a las cargas de los iones (q_1 y q_2) e inversamente proporcional a la distancia interiónica d_o. De forma simplificada, se puede expresar mediante la fórmula:

$$U = k \cdot \frac{q_1 \cdot q_2}{d_o}$$

La energía reticular tiene repercusiones directas sobre muchas de las propiedades de los compuestos iónicos. Los compuestos iónicos presentan elevadas temperaturas de fusión y ebullición y son duros. Ambas propiedades crecen a la vez que la energía reticular. Su coeficiente de dilatación también se incrementa con el aumento de energía reticular.

Respecto a la solubilidad se puede hacer una argumentación similar. Cuanto mayor sea la energía reticular más "difícil" le resultará al disolvente separar los iones de la red tridimensional. Por lo tanto, a mayor energía reticular menor solubilidad.

ATOMO – TABLA PERIÓDICA

DEBERES

1º) ¿Es posible que la configuración de un átomo sea $1s^2\ 2s^2\ 2p^4\ 4s^1$?

2º) ¿A qué periodo pertenece un elemento que posee la configuración $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6\ 5s^2\ 4d^{10}\ 5p^6\ 6s^2\ 4f^{14}\ 5d^4$?. Razone si se trata de un metal, de un elemento de transición o de un elemento de transición interna.

3º) Indique la configuración electrónica, el periodo y el grupo y las valencias de los elementos correspondientes a Z = 31 y a Z = 50.

4º) Ordene de mayor a menor potencial de ionización los siguientes elementos: Na, Al, Zn, K, Ga, N, S, P y O.

5º) Explique por qué el hierro (Z = 26) tiene un radio atómico más pequeño que el escandio (Z = 21), aunque tiene más protones, más electrones y más neutrones.

6º) La afinidad electrónica del flúor es de –3'45 eV/átomo. Calcule la energía desprendida al obtener 3'6 g de iones fluoruro a partir de átomos en estado gaseoso y fundamental.

7º) Conocido el número de electrones de los elementos A(2), B(11), D(12) y E(13), justifique el elemento que

a. Corresponde a un gas noble
b. Es el más electronegativo
c. Es un metal alcalino
d. Presenta valencia 3
e. Puede formar un nitrato cuya fórmula es $X(NO_3)_2$.

8º) Tres elementos tienen un número atómico 19, 35 y 54, respectivamente. Indique:

a. sus estructuras electrónicas
b. su grupo y periodo
c. ¿cuál tiene mayor afinidad electrónica?
d. ¿cuál tiene menor potencial de ionización?

9º) Dados A: ion cloruro, B: ion sodio, y C néon: (a)- escriba su configuración electrónica en esquema de celdas y flechas para la capa de valencia; b) justifique cuál tendrá un radio mayor; c) razona a cuál de ellos será más fácil arrancarle un electrón. Datos: Z Cl = 17 ; Z Na = 11 ; Z Ne = 10



Ejercicios TABLA PERIÓDICA

1º) ¿A qué periodo pertenece un elemento que posee la configuración $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6\ 5s^2\ 4d^{10}\ 5p^6\ 6s^2\ 4f^{14}\ 5d^4$?. Razone si se trata de un metal, de un elemento de transición o de un elemento de transición interna. (Brñ. 17)

2º) Indique la configuración electrónica, el periodo, el grupo y las valencias de los elementos correspondientes a Z = 31 y a Z = 50 (Brñ. 18)

3º) Clasifique las diez configuraciones siguientes según correspondan a un estado fundamental, prohibido o excitado: (Brñ. 24)

$1s$	$2s$	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$	$3s$
↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑
↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	
↑↓	↑↓	↑	↑↓	↑↓	
↑↓	↑↓	↑	↑	↑	
↑↓	↑	↑↓	↑↓	↑↓	
↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑
↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
↑↓		↑↓	↑↓	↑↓	↑
↑↓	↑↓	↑↓		↑↓	
↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑

4º) ¿Cuántos electrones pueden existir en un átomo cuyo número cuántico principal más alto sea igual a 4? (Brñ 25)

5º) Escriba las configuraciones electrónicas de las siguientes especies químicas: K^+, Cl^-, Mg^{2+} y B. (Brñ. 29)

6º) Para cada caso, ¿cuál es el número to-
tal de electrones en un átomo que cumplen los valores indicados de los números cuánticos?

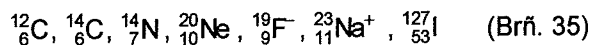
7º) Son posibles las siguientes notaciones?. ¿A qué átomos corresponden?

a) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$ b) $1s^2\ 2s^1\ 2p^1$ c) $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$
d) $1s^2\ 2s^2\ 2p^1$ e) $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$ f) $1s^2\ 2s^2\ 3p^1$
g) $1s^2\ 2s^3\ 2p^3$ (Brñ. 31)

8º) Indique: (a): número de protones, neutrones y electrones que hay en un átomo neutro de un isótopo 14 del nitrógeno; (b) ¿en qué se convertiría ese átomo si se añadiese un neutrón más a su núcleo?. ¿Y si se eliminase un electrón de su capa exterior? ; (c) ¿en qué se convertiría dicho átomo si se añadiese un protón más a su núcleo? (Brñ. 33)

9º) Indique: (a): ¿cuál es la configuración electrónica para el estado fundamental del elemento químico boro?. (b): ¿qué números cuánticos asignaría a los electrones de la última capa del citado elemento?. (c): Proponga una configuración para un estado excitado de este elemento. (Brñ. 34)

10º) Calcule el número de partículas elementales, escriba la configuración electrónica, indique algunas propiedades previsibles y deduzca si hay alguna relación entre las especies químicas:



$^{12}_{6}C$, $^{14}_{6}C$, $^{14}_{7}N$, $^{20}_{10}Ne$, $^{19}_{9}F^-$, $^{23}_{11}Na^+$, $^{127}_{53}I$ (Brñ. 35)

11º) Calcule la masa media del litio natural, que está formado por una mezcla de $^{6}_{3}Li$ y $^{7}_{3}Li$ en una proporción del 7'40 % y del 92'60 %, y cuyas masas atómicas son 6'0167 y 7'0179, respectivamente. (Brñ. 39)

12º) Ordene de mayor a menor energía de ionización las siguientes especies: $_1H$, $_3Li$, $_3Li^{2+}$. (Brñ. 40)

13º) Dadas las siguientes configuraciones electrónicas: a) $1s^2\ 2s^2\ 2p^1$; b) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2$; c) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2$; d) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2$, indique cuáles corresponden a átomos en su estado fundamental, cuáles a estados excitados y cuáles son imposibles.. Razone las respuestas. (Brñ. 47)

14º) Conocido el número de electrones de los elementos A(2), b(11), C(9), D(12) y E(13), justifique el elemento que: a) corresponde a un gas noble. B) es el más electronegativo. C) es un metal alcalino. D) presenta valencia 3. E) puede formar un nitrato cuya fórmula es $X(NO_3)_2$ (Brñ. 49)

15º) (a): defina número atómico y número másico y explique la diferencia entre los dos nucleídos siguientes: $^{23}_{11}Na$ y $^{25}_{11}Na$; b) indique el grupo y el periodo de la tabla periódica alos cuales pertenecen los elementos de número atómico 16 y 20. ¿Qué carga llevan los iones presentes en el sólido cristalino formado por la reacción entre estos dos elementos? (Brñ- 50)

16º) Los elementos A, B, C y D tienen los números atómicos 13, 17, 19 y 35. Indique: a) sus notaciones o configuraciones electrónicas; b) ¿cuáles pertenecen al mismo grupo y cuáles pertenecen al mismo periodo de la tabla periódica?; c) ¿Cuáles se pueden combinar entre sí formando compuestos iónicos?. Justifique la respuesta. (Brñ. 52)

cuando

17º) Dadas las configuraciones electrónicas correspondientes : A: $1s^2\ 2s^2\ 2p^3$; B: $1s^2\ 2s^2\ 2p^5$; C: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$; D: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1$; E: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2$: a) ordénelos de forma que aumente gradualmente el primer potencial de ionización, indicando la configuración electrónica de cada átomo ionizado; b) Indique elemento cuyo segundo potencial de ionización es el más elevado e indique la cofiguración electrónica del átomo doblemente ionizado ; c) Indique el elemento con mayor afinidad electrónica ; d) Indique el elemento más electronegativo ; e) Indique los elementos que presentan mayor carácter metálico y ordénelos de mayor a menor. (Brñ. 54)

18º) Tres elementos tienen de número atómico 19, 35 y 54, respectivamente. Indique: a) sus estructuras electrónicas; b) su grupo y periodo; c) ¿cuál tiene mayor afinidad electrónica? , d) ¿Cuál tiene menor potencial de ionización?. (Brñ. 57)

19º) (a): escriba las configuraciones electrónicas en estado fundamental de: nitrógeno, argón, magnesio, hierro, ion hierro (II), ion hierro (III) ; (b) indique e identifique los electrones desapareados que existen en cada uno de los átomos e iones del apartado (a). (Brñ. 60)

20º) Dados $^{19}_{9}A$ y $^{56}_{26}B$, indique: a) cuántos protones y neutrones tienen sus núcleos ; b) su número atómico y su configuración electrónica ; c) un isótopo de cada uno de ellos. (Brñ. 61)

21º) Dados los elementos A, B y C de números atómicos 11, 13 y 17, respectivamente, indique: a) su configuración electrónica; b) el número de electrones de su capa de valencia; c) la naturaleza de los enlaces de los compuestos A-C , C – C y B – B. (Brñ. 62)

22º) Tres elementos tienen números atómicos iguales a 19, 35 y 54, respectivamente. Indique a) sus estructuras electrónicas; b) grupo y periodo al que pertenecen; c) cuál es el de mayor afinidad electrónica; d) cuál es el de menor potencial de ionización. (Brñ. 64)

23º) Ordene los siguientes átomos e iones según el orden creciente de sus tamaños: Ar, S^{2-} , K^+, Cl^- y Li^+. Brñ (65)

24º) Dados A: ion cloruro, B: ion sodio, y C: neón; a) escriba su configuración electrónica en diagrama de cajas (o celdas) y flechas para la capa de valencia; b) justifique cuál tendrá



EL ENLACE QUÍMICO



Problema nº 1 - Escribir las estructuras de Lewis de los siguientes compuestos suponiendo que se cumple la regla del octete: a) SCl_2 ; b) HCN ; c) CO_2 ; d) $COCl_2$

Problema nº 2 - Dibujar la estructura de Lewis y describir la forma geométrica de las siguientes moléculas: CO_2, H_2S ; NH_3 ; H_2CO.

Problema nº 3 - Explique las diferencias entre las propiedades físicas del cobre, del dióxido de carbono y del fluoruro de cesio a partir del tipo de enlace de cada uno.

Problema nº 4 - Justifique la estructura y la geometría de la molécula de agua. ¿Por qué, a temperatura ambiente, el agua es líquida, mientras que el sulfuro de hidrógeno de mayor masa molecular, es gaseoso?. Razone la respuesta.

Problema nº 5 - Escriba la estructura de Lewis para el SO_2. ¿Será una molécula polar?

Problema nº 6 - Indicar si las siguientes moléculas tendrán o no enlaces múltiples: HCN, CS_2 y BH_3. ¿Cuál es su geometría?.

Problema nº 7 - ¿Cuál es la estructura electrónica del ion Ca^{2+} y qué tipo de enlace presentan el calcio puro y el sulfato de calcio?. (Nº atómico del Ca = 20)

Problema nº 8 - Explicar por qué el cloro hierve a temperatura más alta que el flúor, mientras que el cloruro de hidrógeno lo hace a temperatura más baja que el fluoruro de hidrógeno.

Problema nº 9 - En los siguientes pares de moléculas, una es polar y la otra no. Identificar en cada caso cual es polar y cual no lo es.
a) PCl_5 y PCl_3 b) CCl_4 y CH_3Cl c) AsF_3 y BF_3

Problema nº 10 - Ordenar las siguientes sustancias de menor a mayor punto de ebullición: Br_2, H_2S, NaBr y CsF.

Problema nº 11 - Los puntos de ebullición del etano, etanol y ácido etanoico son -88'5, 78'4 y 118ºC, respectivamente. ¿Por qué existen tan grandes diferencias en sus temperaturas de ebullición?.

Problema nº 12 - ¿Es correcto decir que las sustancias covalentes presentan puntos de fusión y de ebullición bajos?.

Problema nº 13 - Ordene razonadamente los sólidos siguientes: SiO_2, I_2 y NaCl, en orden creciente de punto de fusión.

Problema nº 14 - Explique la geometría de $BeCl_2$ a partir de la teoría de los Electrones de Valencia (TEV).

Problema nº 15 - ¿Qué tipo de enlace ha de romperse para: a) Hervir agua ; b) Fundir cloruro de sodio ; c) Fundir hierro ; d) Evaporar nitrógeno líquido.

ENLACE METÁLICO

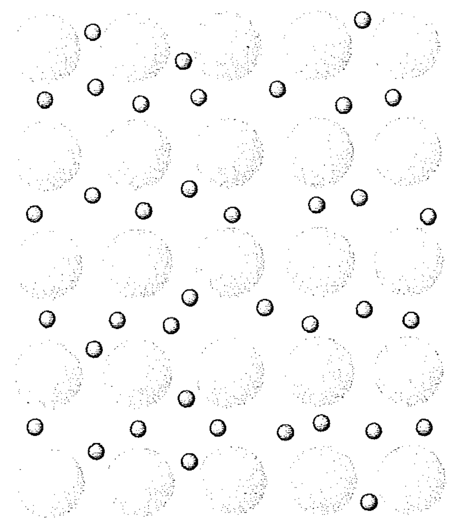
Representan el 80 % de los elementos conocidos.

Se presentan empaquetados de un modo muy compacto en redes. Incluso cada átomo puede estar rodeado de 8 o más.

Varias teorías intentan explicarlo y, sobre todo, la movilidad de los electrones, que les confiere gran parte de sus propiedades.

Los metales son buenos conductores de electricidad

TEORÍA DE LOS ELECTRONES LIBRES



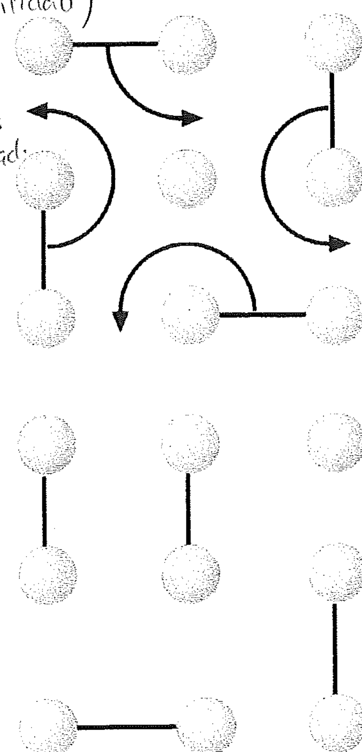
Átomos ionizados por la pérdida de electrones de valencia.

Fuerza neta de núcleos sobre electrones es cero. Por eso los electrones pueden moverse.

Concepto de NUBE ELECTRÓNICA

'EORÍA DE LA DESLOCALIZACIÓN

(También explica la posibilidad de los e⁻ para moverse) y por lo tanto, para ser buenos conductores de electricidad.



Los metales no pueden formar enlaces covalentes localizados pues tiene pocos electrones.

El sodio sólo tiene un electrón para poder unirse a los ocho átomos que le rodean.

Por lo tanto se va enlazando 'ternativamente con ellos. De este modo los electrones tampoco están sujetos.

TEORÍA DE BANDAS PARA EL ENLACE METÁLICO

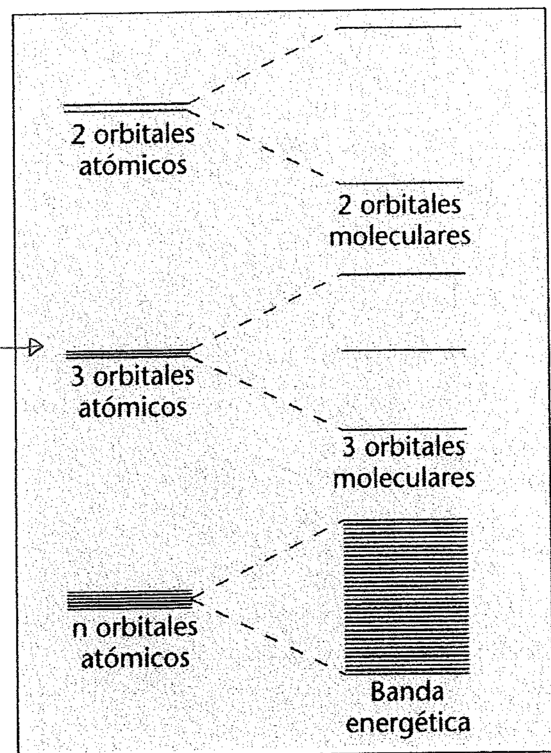
Se basa en la teoría de los orbitales moleculares que dice: a partir de los orbitales de los átomos que intervienen en un enlace se forman un número de orbitales moleculares igual al número de orbitales atómicos que han intervenido en el enlace.

Si intervienen dos átomos, cada uno con un orbital se forman dos orbitales moléculares, uno con energía mayor y otro con energía menor.

Si tres, se forman uno con mayor, otro con menor y otro igual.

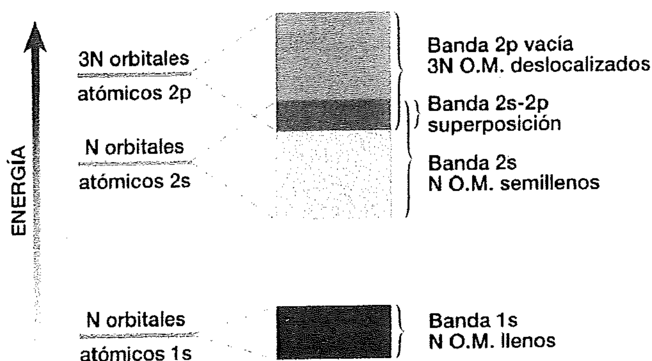
Si diez, cinco con menor y cinco mayor.

Si "n", la mitad con mayor y la otra con menor, pero entre uno y otro hay diferencias de energía mínimas. Esto constituye una BANDA.



Las bandas representan las energía posibles para los electrones de los metales, igual que los orbitales atómicos. Las zonas entre bandas están prohibidas.

EJEMPLO DEL LITIO



Al haber superposición energética entre la banda de 2s y la 2p, los electrones pueden saltar de una a otra, teniendo así gran movilidad.

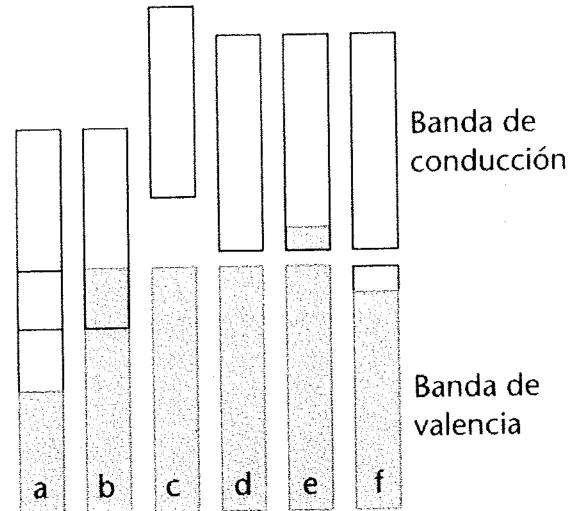
Una banda debida a los orbitales 1s (Totalmente llena)

Otra banda debida a los 2s (semillena)

Otra debida a los 2p (vacía). Aunque no haya electrones en 2p en el caso del litio, ese subnivel energético existe, pues hay electrones en el nivel 2. (2s)

CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA SEGÚN T. DE BANDAS

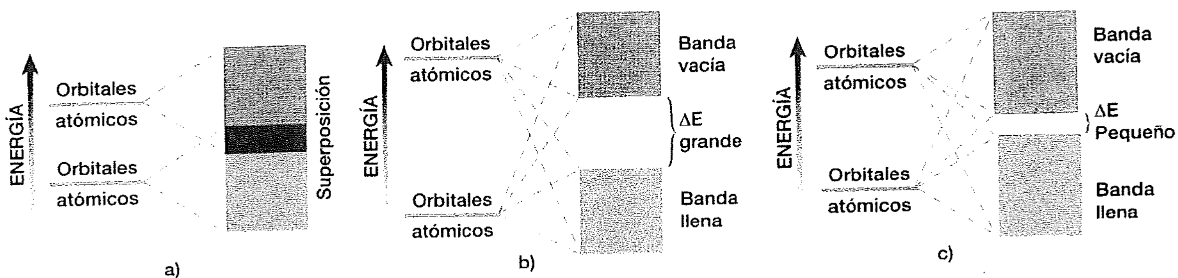
BANDAS OCUPADAS: a partri de orbitales llenos de electrones. No hay posibilidad de movimientos, pues están completamente ocupadas.



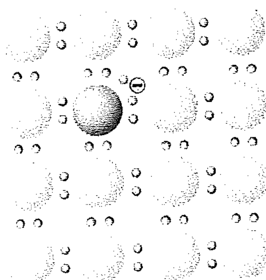
BANDA DE VALENCIA: A partir de orbitales atómicos parcialmente llenos. Existe posibilidad de movimiento de electrones. Contiene a los electrones de valencia de los átomos.

BANDA DE CONDUCCIÓN: formada a partir de orbitales atómicos vacíos. Se llama así porque facilita la conducción eléctrica si los electrones de la banda inferior tiene posibilidad de saltar a ella.

A) Metal con banda de valencia semillena y de conducción superpuesta. Muy buen conductor.
B) Metal. Banda de valencia llena y de conducción superpuesta. Muy buen conductor.
C) No conductor.
D) Semiconductor intrínseco. Banda de conducción a diferencia escasa.
E) Semiconductor tipo n: electrones adicionales en banda de conducción.
F) Semiconductor tipo p: posibilidad de movimiento en la de valencia.

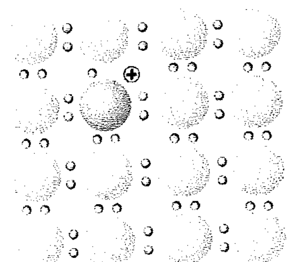


Bandas de energía: a) en un conductor; b) en un aislante; c) en un semiconductor.



Semiconductor dopado con át. con un electrón más (As). Tipo n

Semiconductor dopado con át. con un electrón menos (In). Tipo p



PROBLEMAS SOBRE ENLACE QUÍMICO

Problema v1

Escriba los diagramas de Lewis de los siguientes compuestos: Si Cl_4, CO y Cl_2O.

Problema v2

Los átomos A y B tienen configuraciones electrónicas $1s^2\ 2s^2\ 2p^3$ y $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^1$, respectivamente.

a) ¿Qué tipos de enlaces existen en las moléculas A_2 y AB_3?
b) Describa la geometría molecular más probable de AB_3 y su momento dipolar.

Problema v3

A partir de los datos de electronegatividades de la tabla de Pauling, deduzca cuál de los dos compuestos siguientes: NaI y BaO tienen un carácter iónico mayor.

Problema v4

Diseñe un ciclo de Born-Haber para los siguientes compuestos iónicos: CsCl, $MgCl_2$ y NaI, sabiendo que en este último compuesto el yodo I_2 es un sólido en su estado natural.

Problema v5

El bromo se encuentra en la naturaleza en forma de moléculas de Br_2 líquidas y el potasio como un metal sólido. Calcule la energía reticular del bromuro de potasio a partir de los siguientes datos: energía de formación del KBr: -391'8 kJ/mol ; energía de sublimación del potasio: 81'26 kJ/mol ; energía de vaporización del Br_2: 30'7 kJ/mol ; energía de disociación del bromo gaseoso: 193'5 kJ/mol; energía de ionización del potasio: 418'4 kJ/mol y afinidad electrónica del bromo: -321'86 kJ/mol.

Problema v6

Explique por qué existe el PF_5 y no el NCl_5.

Problema v7

Suponiendo que fuese posible obtener el cloruro de neón y que éste fuese análogo al cloruro sódico, la energía reticular calculada de forma teórica sería igual a – 506'1 kJ/mol. La energía de ionización del neón es $2'08.10^3$kJ/mol, la afinidad electrónica del cloro es –364'5 kJ/mol y la energía de disociación de la molécula de cloro es igual a 242'6 kJ/mol. Calcule la energía de formación del cloruro de neón, sabiendo que el neón en su estado natural es un gas monoatómico.

Problema v8

Los números atómicos de tres elementos A, B y C son, respectivamente 11, 17 y 35.

a) ¿Qué tipo de enlace cabe esperar entre A y B, entre B y B y entre C y C?
b) Ordene los compuestos AB, B_2 y C_2 según los valores crecientes de sus temperaturas de fusión.

Problema v9

¿Cuáles de las siguientes moléculas son angulares y cuáles son lineales?

a) $BeCl_2$ b) CO_2 c) CS_2 d) SeH_2 e) OF_2

1º) Represente las covalencias de fósforo en el PCl_3 y PCl_5 mediante un diagrama de cajas. ¿Cómo se interpretaría a la luz del enlace de valencia?

2º) Clasifique los siguientes compuestos en orden creciente de sus energía reticulares: BeO ; MgO ; CaO ; SrO ; BaO.

3º) Sean los siguientes compuestos: NaF , NaCl, NaBr, NaI. ¿Cuál de ellos tendrá mayor coeficiente de dilatación?

4º) Con los datos de los radios de los iones de los elementos, predecir el orden creciente de los puntos de fusión de los compuestos SrF_2 ; $SrCl_2$; $SrBr_2$; SrI_2

Elementos	Sr^{2+}	F^-	Cl^-	Br^-	I^-
Radios (Å)	1'13	1'36	1'81	1'95	2'16

5º) ¿Cómo variará la solubilidad de los siguientes compuestos?

	CaO	MgS	ZnO	CdS
d_o (Å)	2'39	2'49	2'14	2'81

6º) El compuesto AB_2 es un sólido iónico, ¿cuáles de las siguientes propiedades posee?

a) Conduce la electricidad en estado sólido.
b) Punto de fusión y ebullición alto
c) Soluble en disolventes polares
d) En el retículo existen átomos

7º) A partir de los siguientes datos, calcule la energía de sublimación del litio:

- Afinidad electrónica F = -347'7 Kj/mol
- Energía de ionización Li = 518'2 Kj/mol
- Energía de disociación F_2 = 159'7 Kj/mol
- Calor de formación de LiF = 608'75 Kj/mol
- Energía reticular del LiF = -1019'6 Kj/mol

8º) ¿Qué cloruro es más iónico: el de sodio o el cobre (I)?. Razona la respuesta. (Selec. LOGSE Baleares, 1994)

PROBLEMAS de QUIMICA

Enlace Quír

1.- Clasifique los siguientes compuestos en orden creciente de sus energí reticulares: BeO ; MgO ; CaO ; SrO ; BaO.

2.- Sean los siguientes compuestos: NaF , NaCl, NaBr, NaI. ¿Cuál de ello tendrá mayor coeficiente de dilatación?

3.- Con los datos de los radios de los iones de los elementos, predecir el orde creciente de los puntos de fusión de los compuestos SrF_2 ; $SrCl_2$; $SrBr_2$ SrI_2

Elementos	Sr^{2+}	F^-	Cl^-	Br^-	I^-
Radios (Å)	1'13	1'36	1'81	1'95	2'16

4.- ¿Cómo variará la solubilidad de los siguientes compuestos?

	CaO	MgS	ZnO	CdS
d_0 (Å)	2'39	2'49	2'14	2'81

5.- El compuesto AB_2 es un sólido iónico, ¿cuáles de las siguiente propiedades posee?
- a) Conduce la electricidad en estado sólido.
- b) Punto de fusión y ebullición alto
- c) Soluble en disolventes polares
- d) En el retículo existen átomos

6.- A partir de los siguientes datos, calcule la energía de sublimación del litio:
- Afinidad electrónica F = -347'7 Kj/mol
- Energía de ionización Li = 518'2 Kj/mol
- Energía de disociación F_2 = 159'7 Kj/mol
- Calor de formación de LiF =-608'75 Kj/mol
- Energía reticular del LiF = -1019'6 Kj/mol

7.- ¿Qué cloruro es más iónico: el de sodio o el cobre (I)?. Razona l respuesta. (Selec. LOGSE Baleares, 1994)

8.- Diseñe un ciclo de Born-Haber para los siguientes compuestos iónicos: CsC $MgCl_2$ y NaI, sabiendo que en este último compuesto el yodo I_2 es un sólido en s estado natural.

9.- El bromo se encuentra en la naturaleza en forma de moléculas de Br_2 líquidas y e potasio como un metal sólido. Calcule la energía reticular del bromuro de potasio a partir de los siguientes datos: energía de formación del KBr: -391'8 kJ/mol

energía de sublimación del potasio: 81'26 kJ/mol ; energía de vaporización del Br_2: 30'7 kJ/mol ; energía de disociación del bromo gaseoso: 193'5 kJ/mol; energía de ionización del potasio: 418'4 kJ/mol y afinidad electrónica del bromo: -321'86 kJ/mol

10.- Suponiendo que fuese posible obtener el cloruro de neón y que éste fuese análogo al cloruro sódico, la energía reticular calculada de forma teórica sería igual a – 506'1 kJ/mol. La energía de ionización del neón es $2'08.10^3$kJ/mol, la afinidad electrónica del cloro es –364'5 kJ/mol y la energía de disociación de la molécula de cloro es igual a 242'6 kJ/mol. Calcule la energía de formación del cloruro de neón, sabiendo que el neón en su estado natural es un gas monoatómico.

11.- Calcule el porcentaje de carácter iónico de los hidruros de los halógenos siguientes a partir de los datos de la tabla:

Compuesto HX	HCl	HBr	HI
Momento Dipolar (D)	1,03	0,79	0,38
Longitud de enlace (nm)	0,127	0,140	0,161

12.- Diseña un ciclo Born – Haber para los siguientes compuestos iónicos: CsCl, $MgCl_2$ y NaI, sabiendo que en este último compuesto el yodo I_2 es un sólido en su estado natural.

13.- Se tienen lo átomos A y B cuyas configuraciones electrónicas son, respectivamente $1s^2 2s^1$ y $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$. a) Deduce la posible existencia de las moléculas AB, B_2 y A_2B. b) ¿Qué enlaces tendrán estas moléculas, si existen realmente?

14.- A partir de los datos de electronegatividades de la tabla de Pauling, deduzca cuál de los dos compuestos siguientes: NaI y BaO tienen un carácter iónico mayor.

15.- Represente las covalencias de fósforo en el PCl_3 y PCl_5 mediante un diagrama de cajas. ¿Cómo se interpretaría a la luz del enlace de valencia?

16.- Escriba los diagramas de Lewis de los siguientes compuestos: Si Cl_4, CO y Cl_2O.

17.- Los átomos A y B tienen configuraciones electrónicas $1s^2\ 2s^2\ 2p^3$ y $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^1$, respectivamente.

a) ¿Qué tipos de enlaces existen en las moléculas A_2 y AB_2?
b) Describa la geometría molecular más probable de AB_3 y su momento dipolar.

18.- Explique por qué existe el PF_5 y no el NCl_5.

19.- Los números atómicos de tres elementos A, B y C son, respectivamente 11, 17 y 35.

a) ¿Qué tipo de enlace cabe esperar entre A y B, entre B y B y entre C y C?
b) Ordene los compuestos AB, B_2 y C_2 según los valores crecientes de sus temperaturas de fusión.

PROBLEMAS de QUIMICA

20.- ¿Cuáles de las siguientes moléculas son angulares y cuáles son lineales?
a) $BeCl_2$ b) CO_2 c) CS_2 d) SeH_2 e) OF_2

21.- Escribir las estructuras de Lewis de los siguientes compuestos suponiendo que se cumple la regla del octete: a) SCl_2 ; b) HCN ; c) CO_2 ; d) $COCl_2$

22.- Dibujar la estructura de Lewis y describir la forma geométrica de las siguientes moléculas: CO_2, H_2S ; NH_3 ; H_2CO.

23.- Explique las diferencias entre las propiedades físicas del cobre, del dióxido de carbono y del fluoruro de cesio a partir del tipo de enlace de cada uno.

24.- Justifique la estructura y la geometría de la molécula de agua. ¿Por qué, a temperatura ambiente, el agua es líquida, mientras que el sulfuro de hidrógeno de mayor masa molecular, es gaseoso?. Razone la respuesta.

25.- Escriba la estructura de Lewis para el SO_2. ¿Será una molécula polar?

26.- Indicar si las siguientes moléculas tendrán o no enlaces múltiples: HCN, CS_2 y BH_3. ¿Cuál es su geometría?.

27.- ¿Cuál es la estructura electrónica del ion Ca^{2+} y qué tipo de enlace presentan el calcio puro y el sulfato de calcio?. (Nº atómico del Ca = 20)

28.- Explicar por qué el cloro hierve a temperatura más alta que el flúor, mientras que el cloruro de hidrógeno lo hace a temperatura más baja que el fluoruro de hidrógeno.

29.- En los siguientes pares de moléculas, una es polar y la otra no. Identificar en cada caso cual es polar y cual no lo es.
a) PCl_5 y PCl_3 b) CCl_4 y CH_3Cl c) AsF_3 y BF_3

30.- Ordenar las siguientes sustancias de menor a mayor punto de ebullición: Br_2, H_2S, NaBr y CsF.

31.- Los puntos de ebullición del etano, etanol y ácido etanoico son -88'5, 78'4 y 118°C, respectivamente. ¿Por qué existen tan grandes diferencias en sus temperaturas de ebullición?.

32.- ¿Es correcto decir que las sustancias covalentes presentan puntos de fusión y de ebullición bajos?.

33.- Ordene razonadamente los sólidos siguientes: SiO_2, I_2 y NaCl, en orden creciente de punto de fusión.

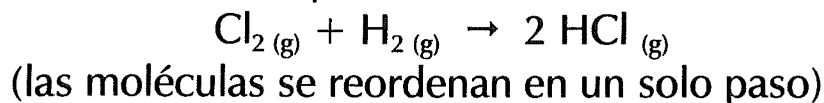
34.- Explique la geometría de $BeCl_2$ a partir de la teoría de los Electrones de Valencia (TEV).

35.- ¿Qué tipo de enlace ha de romperse para: a) Hervir agua ; b) Fundir cloruro de sodio ; c) Fundir hierro ; d) Evaporar nitrógeno líquido.

MECANISMO DE REACCIÓN

Las reacciones pueden producirse:

A) en una sola etapa:



$$Cl_{2\,(g)} + H_{2\,(g)} \rightarrow 2\,HCl_{\,(g)}$$

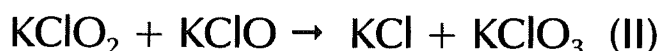
(las moléculas se reordenan en un solo paso)

B) en varios pasos

Por ejemplo, $3\,KClO \rightarrow 2\,KCl + KClO_3$ no se realiza en un solo paso:



$$2\,KClO \rightarrow KCl + KClO_2 \quad (I)$$

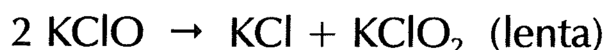


$$KClO_2 + KClO \rightarrow KCl + KClO_3 \quad (II)$$

La suma de estas dos reacciones nos da la reacción ejemplo.

A la serie de etapas en las que transcurre una reacción química se le denomina MECANISMO DE UNA REACCIÓN.

La velocidad de estas dos reacciones no es la misma.



$$2\,KClO \rightarrow KCl + KClO_2 \quad \text{(lenta)}$$

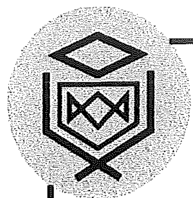


$$KClO_2 + KClO \rightarrow KCl + KClO_3 \quad \text{(rápida)}$$

Es lógico que: LENTO + RÁPIDO = LENTO

Por tanto la etapa que controla la velocidad de reacción es la LENTA y será esta quien marque el orden de una reacción. Por eso:

$$V = k\,.\,[KClO]^2$$



6º) Diga si el siguiente enunciado es verdadero o falso: "*La teoría de las colisiones establece que la velocidad de reacción es directamente proporcional al número de choques por segundo entre las moléculas reaccionantes*".

7º) La reacción entre el monóxido de carbono y el dióxido de nitrógeno es bimolecular:



$$CO + NO_2 \rightarrow CO_2 + NO$$

Si dos moléculas de CO y NO_2 chocan entre sí con gran energía cinética, ¿es suficiente esta condición para que se produzca la reacción?. Razone la respuesta.

8º) Para la reacción del ejercicio anterior se conocen las energías de activación de las reacciones directa e inversa, que son E_d^o = 134 kJ , E_i^o = 473'5 kJ. Calcular la entalpía de la reacción.

9º) Se ha medido la velocidad de la reacción $A + 2B \rightarrow C$, a 25°C para lo que se han diseñado cuatro experimentos, obteniéndose como resultado la siguiente tabla:

Experimento 1	$[A_o]$ (M)	$[B_o]$ (M)	V_o ($mol.l^{-1}.s^{-1}$)
1	0'1	0'1	$5'5 . 10^{-6}$
2	0'2	0'1	$2'2 . 10^{-5}$
3	0'1	0'3	$1'65 . 10^{-5}$
4	0'1	0'6	$3'3 . 10^{-5}$

Determine la ley de la velocidad para la reacción y su constante de velocidad.

10º) Para la descomposición del ozono por el óxido nítrico, se ha propuesto el mecanismo:



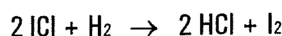
1) $NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$



2) $NO_2 + O \rightarrow NO + O_2$

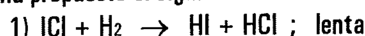
¿Qué papel desempeña el NO?. ¿Cuál es la reacción global?

11º) Para la reacción:



$$2\,ICl + H_2 \rightarrow 2\,HCl + I_2$$

se ha propuesto el siguiente mecanismo en dos etapas:

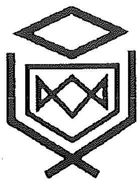


1) $ICl + H_2 \rightarrow HI + HCl$; lenta



2) $HI + ICl \rightarrow HCl + I_2$; rápida.

Deduzca la ecuación de la diferencial de velocidad. (Nota: la primera "I" representa el elemento yodo)



CINETICA QUIMICA

EJERCICIOS DE ~~TERMOQUÍMICA-3~~

1.- De la reacción química aA + bB $\rightarrow$ cc + dD , se sabe que:
   - Manteniendo constante la concentración del reactivo B, al duplicar inicialmente la concentración del reactivo A, la velocidad inicial se multiplica por ocho.
   - Si se mantiene constante la concentración del reactivo A y se duplica la concentación inicial de la sustancia B, la velocidad inicial se duplica.

a) Determine el orden de la reacción.
b) Escriba la expresión de la velocidad de dicha reacción.
c) Deduzca las unidades que tiene la constante de la velocidad.
d) ¿Cree usted que la reacción transcurrirá a través de una sola etapa elemental? (edtx8)

2.- Justifique las unidades en las que se expresa la constante de la velocidad en las reacciones de primer orden, de segundo orden y de tercer orden. (edtx9)

3.- Para la reacción: $C_2H_5I + OH^- \rightarrow C_2H_5OH^- + I^-$, se ha determinado experimentalmente la constante de velocidad, obteniendo los valores a: 15°C es de K = 5'03.10^{-2} l/mol.s y a 60°C es de 6'71 l/mol.s. Determine la energía de activación para la citada reacción y la constante de la velocidad a 30°C. (edtx10)

4.- Para la reacción de formación del yoduro de hidrógeno, la constante de la velocidad de reacción a una temperatura de 400°C es de 0'0234 l/mol.s y a una temperatura de 500°C es de 0'750 l/mol.s. Determine la energía de activación para la citada reacción y la constante de la velocidad de reacción a una temperatura de 25°C. (edtx11)

5.- Para una supuesta reacción en fase gaseosa de las sustancias A y B, se obtienen los siguientes datos:

Nº exp.	[A] inic.	[B] inic.	V inicial (M.min^{-1})
1	1,00.10^{-3}	0,25.10^{-3}	0,26.10^{-9}
2	1,00.10^{-3}	0,50.10^{-3}	0,52.10^{-9}
3	1,00.10^{-3}	1,00.10^{-3}	1,04.10^{-9}
4	2,00.10^{-3}	1,00.10^{-3}	4,16.10^{-9}
5	3,00.10^{-3}	1,00.10^{-3}	9,36.10^{-9}

Determine el orden de la reacción, la constante de la velocidad de reacción y la velocidad inicial de reacción cuando las concentraciones de las sustancias A y B son iguales a 4.10^{-3} M. (edtx15)

6.- La descomposición del SO_2Cl_2 es dióxido de azufre y cloro, es una reacción de primer orden. A una temperatura de 600°K y a volumen constante, en 6'72 min se desciiompone el 2'0 % de SO_2Cl_2. Determine la constante de la velocidad de reacción a esa temperatura y el tiempo que tarda en reducirse la muestra a la mitad de la concentración inicial (edtx16)

7- La descomposición del agua oxigenada en agua y oxígeno es una reacción de primer orden con un período de reducción a la mitad de la muestra original de 654 min a una temperatura de 298°K. Determine la constante de la velocidad a esa temperatura y la velocidad inicial de la reacción cuando la concentración inicial del agua oxigenada es de 0'02 M. (edtx17)



NOTAS ACLARATORIAS SOBRE EQUILIBRIO QUÍMICO DE GASES

PRIMERO

En la expresiones de:
- K_C se ponen concentraciones elevadas a los coeficientes estequimétricos.
- K_p se ponen las presiones parciales elevadas a los coeficientes estequimétricos.

SEGUNDO

Escribe o fíjate en el estado físico de las sustancias que intervienen en el equilibrio. Esto es para diferenciar los EQUILIBRIOS HETEROGÉNEOS.
En la expresión de Kc de los equilibrios heterogéneos no intervienen ni los sólidos ni los líquidos, pues su concentración es igual a su densidad y ésta es constante. Así para el equilibrio:



$$Ag_2CO_{3\,(s)} \leftrightarrows Ag_2O_{(s)} + CO_{2\,(g)}$$

Los valores de Kc y Kp serán: $K_C = [CO_2]$
$K_P = Pp\ CO_2$

TERCERO

Cálculo de las PRESIONES PARCIALES. Existen dos posibilidades:

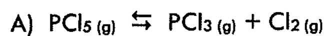
- ☛ $Pp = X_X \cdot P_T$, en donde: X_X es la fracción molar $= \frac{n_x}{n_t}$ y P_T es la presión total.
- ☛ $Pp_x = \frac{n_x \cdot R \cdot T}{V}$

CUARTO

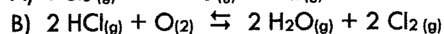
<u>Despreciar α frente a 1</u>.
Se puede despreciar sólo si las constantes son pequeñas, lo que significa que hay poca concentración de productos, es decir, el reactivo está poco disociado y entonces α es muy pequeño. Esto suele suceder con constantes del orden de 10^{-4} o menores.
En cualquier caso, si α no sale 100 veces menor que uno, no se podrá despreciar.

QUINTO

¿Cuándo hay que usar α?
Sólo tiene sentido utilizar α cuando hay una disociación, es decir, cuando una sustancia se descompone. P.ej.



A) $PCl_{5\,(g)} \leftrightarrows PCl_{3\,(g)} + Cl_{2\,(g)}$ **SÍ**



B) $2\ HCl_{(g)} + O_{(2)} \leftrightarrows 2\ H_2O_{(g)} + 2\ Cl_{2\,(g)}$ **NO**

SEXTO

Para saber cuanto reacciona de las cantidades iniciales, es muy importante tener en cuenta la relación entre coeficientes estequiométricos.
Por ejemplo, en el apartado B del punto quinto: si "x" es lo que reacciona de ácido clorhídrico
- Lo hará con x/4 de O_2
- Y con x/2 de H_2O y de Cl_2

	$4\ HCl_{(g)}$	$O_{2(g)}$	$\leftrightarrows$	$2\ H_2O_{(g)}$	$2\ Cl_{2\,(g)}$
Inic.	3,6	2			
Reacc.	x	x/4			
Equil	3'6 - x	2- x/4		x/2	x/2

También se podría decir: si "4x' " (llamo x' pues es una cantidad distinta. (Se cumple que x = 4x')) moles de HCl son los que reaccionan:
- Lo harán con x' de O_2
- Y con 2x' de H_2O y de Cl_2

	$4\ HCl_{(g)}$	$O_{2(g)}$	$\leftrightarrows$	$2\ H_2O_{(g)}$	$2\ Cl_{2\,(g)}$
Inic.	3,6	2			
Reacc.	4x'	x'			
Equil	3'6 – 4x'	2- x'		2x'	2x'

Por cierto, no olvides que los coeficientes estequiométricos de la ecuación química serán los exponentes de las concentraciones o de las presiones parciales.

$$K_c = \frac{[H_2O]^2 \cdot [Cl_2]^2}{[HCl]^4 \cdot [O_2]}$$

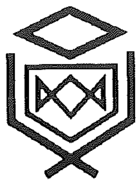
SEPTIMO

Aunque la reacción química sea la misma, la K_c varía según como se haga el ajuste. Hay que recordar que K_c es una aplicación de la Ley de Acción de Masas en la que se trabaja con velocidades de reacción y que éstas dependen de la concentración.

$N_{2\,(g)} + 3\ H_{2\,(g)} \leftrightarrows 2\ NH_{3\,(g)}$, la Kc es $K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] \cdot [H_2]^3}$

Si se ajusta: $1/2\ N_{2\,(g)} + 3/2\ H_{2\,(g)} \leftrightarrows NH_{3\,(g)}$, la K'c es $K'_c = \frac{[NH_3]}{[N_2]^{1/2} \cdot [H_2]^{3/2}}$

Se cumple que $K'_c = \sqrt{K_c}$



EQUILIBRIO QUÍMICO

1) Para la reacción $C_{(s)} + CO_{2\,(g)} \leftrightarrows 2\ CO_{(g)}$, a una temperatura de 600°C y a la presión de 2 atm, en el equilibrio hay 0'05 moles de CO_2 por cada mol de CO. Determine el valor de Kp a esa temperatura. (edtx 7)

2) El sulfato de calcio se utiliza como desecante, ya que elimina el vapor de agua contenido dentro de un recipiente. Si para el proceso:

$$CaSO_{4\,(s)} + 2\ H_2O_{(g)} \leftrightarrows CaSO_4 \cdot 2\ H_2O_{(s)}$$

el valor de Kp es de $1'55.10^3$ atm^{-2}, determine la presión parcial del vapor de agua contenido en un recipiente cerrado que contiene sulfato de calcio. (edtx 8)

3) Determine la concentración de todas las especies químicas $_{(g)}$presentes en el equilibrio que se forma al inyectar 13,25 g de amoníaco en un recipiente que tiene una capacidad de 5 l, cuando se calienta a una temperatura de 600°K. Kc para la descomposición de 1 mol de amoniaco 0'395 M. (edtx 9)

4) A una temperatura de 300°K, se introducen 0'1 moles de N_2O_4 en un recipiente que tiene una capacidad de 10 l. Si en el equilibrio está disociado el N_2O_4 en un 33'5 %, determine los valores de Kc y Kp a esa temperatura. (edtx 10)

5) A una temperatura de 1000ò la reacción $CO_{2\,(g)} + C_{(s)} \leftrightarrows 2\ CO_{(g)}$ tiene una constante de equilibrio Kp = 1'65 atm. Si la presión dentro del recipiente en equilibrio es de 5 atm, determine el tanto por ciento de dióxido de carbono que ha reaccionado. (edtx 11)

6) Para la reacción $A + 2B \leftrightarrows AB_2$ la variación de energía libre de Gibbs es de 4'2 Kj. Determine la presión que se debe aplicar a la mezcla formada por 2 moles de B y 1 mol de A para conseguir una conversión del 70 % de la sustancia A. (edtx 12)

7) La entalpía de formación del yoduro de hidrógeno a una temperatura de 425°C es de ΔH = +26'48 kJ/mol y la constante de equilibrio Kp = 7'45. Justifique cómo afectan estos cambios al equilibrio, ala constante de equilibrio y a la velocidad de reacción: a) se aumenta la concentración de hidrógeno; b) se disminuye la temperatura ; c) se elimina algo de HI ; d) se reduce el volumen del recipiente a la vez que se aumenta la presión; e) se añade un catalizador. (edtx 13)

8) Calcule la concentración de iones hidróxido que hay una disolución saturada de hidróxido de magnesio. Producto de solubilidad de hidróxido de magnesio $8'5.10^{-12}$ $mol^3.l^{-3}$. (edtx 21)

9) Determine si aparece o no un precipitado en los siguientes casos: a) se mezclan 40 ml de una disolución de nitrato de plata 10^{-3} M con 160 ml de una disolución de cloruro de sodio 5.10^{-3} M; b) se mezclan 40 ml de una disolución de hidróxido de sodio 10^{-3} M con 160 ml de una disolución de nitrato de magnesio 5.10^{-3} M. ¿Qué ocurre en las mezclas al añadir ácido clorhídrico diluido?. Datos Kp_s cloruro de plata = $1'7.10^{-10}$ $mol^2.l^{-2}$ y Kp_s del hidróxido de magnesio $8'5.10^{-12}$ $mol^3.l^{-3}$. (edtx 22)

10) El producto de solubilidad del perclorato de potasio es de $2'9.10^{-3}$ $mol^2.l^{-2}$. Determine la cantidad de perclorato que se puede disolver en medio litro de agua pura. Compare esa cantidad con la que se disuelve en medio litro de disolución 0'2 M de cloruro de potasio. (edtx 23)

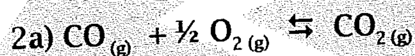
PROBLEMAS de QUIMICA

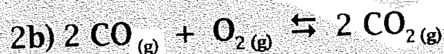
Equilibrio químico (1)

PROBLEMA Nº 1
En un vaso ponemos un poco bicarbonato sódico y le añadimos ácido clorhídrico. ¿Se alcanzará el estado de equilibrio?

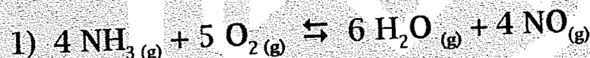
PROBLEMA Nº 2
Escribir la expresión de la constante de equilibrio para cada una de las siguientes reacciones:

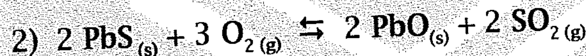

1) $4\ HCl_{(g)} + O_{2\,(g)} \leftrightarrows 2\ H_2O_{(g)} + 2\ Cl_{2\,(g)}$

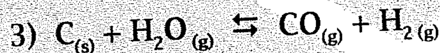

2a) $CO_{(g)} + \frac{1}{2}\ O_{2\,(g)} \leftrightarrows CO_{2\,(g)}$


2b) $2\ CO_{(g)} + O_{2\,(g)} \leftrightarrows 2\ CO_{2\,(g)}$

PROBLEMA Nº 3
Escribir la expresión de la constante de equilibrio para cada una de las siguientes reacciones:

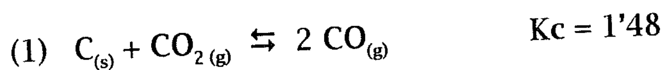

1) $4\ NH_{3\,(g)} + 5\ O_{2\,(g)} \leftrightarrows 6\ H_2O_{(g)} + 4\ NO_{(g)}$

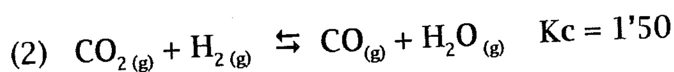

2) $2\ PbS_{(s)} + 3\ O_{2\,(g)} \leftrightarrows 2\ PbO_{(s)} + 2\ SO_{2\,(g)}$


3) $C_{(s)} + H_2O_{(g)} \leftrightarrows CO_{(g)} + H_{2\,(g)}$

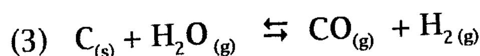
PROBLEMA Nº 4
En un recipiente de un litro tenemos inicialmente 0'7 moles de PCl_5. Si calentamos a 250ºC en el equilibrio se forman 0'2 moles de Cl_2. Calcular la constante de equilibrio de cada una de las especies químicas en el equilibrio.

PROBLEMA Nº 5
Conocidas las constantes de equilibrio a una determinada temperatura, de las reacciones:


(1) $C_{(s)} + CO_{2\,(g)} \leftrightarrows 2\ CO_{(g)}$ Kc = 1'48


(2) $CO_{2\,(g)} + H_{2\,(g)} \leftrightarrows CO_{(g)} + H_2O_{(g)}$ Kc = 1'50

calcule para la misma temperatura la Kc en la reacción:


(3) $C_{(s)} + H_2O_{(g)} \leftrightarrows CO_{(g)} + H_{2\,(g)}$

PROBLEMA Nº 6

En un matraz de 10 litros coexisten en equilibrio, a 80°C, 0'3 moles de pentacloruro de fósforo, 0'7 moles de tricloruro de fósforo y 0'7 moles de cloro.

a) Determinar K_c y K_p del proceso



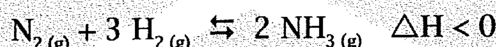
$$PCl_{5\,(g)} \leftrightarrows Cl_{2\,(g)} + PCl_{3\,(g)}$$

b) Si en el matraz que contiene al sistema se inyectan 0'3 moles de gas cloro, explica qué ocurre y calcula el número de moles de cada especie que existirán al alcanzarse nuevamente el equilibrio.

(Selectividad LOGSE, UPV Junio 95)

PROBLEMA Nº 7

La producción industrial de amoníaco por el método de Haber se basa en el equilibrio:



$$N_{2\,(g)} + 3\,H_{2\,(g)} \leftrightarrows 2\,NH_{3\,(g)} \quad \Delta H < 0$$

Explica cómo influirían en la obtención de amoníaco:

a) La disminución de la presión.
b) El aumento de temperatura.
c) La extracción de amoníaco a medida que se va formando.
d) La presencia de un catalizador.

(Selectividad LOGSE, UPV Junio 95)

PROBLEMA Nº8

En un matraz de 1'5 litros, en el que previamente se ha hecho vacío, se introducen 0'08 moles de tetróxido de dinitrógeno y se calienta a 35°C. Parte del compuesto se disocia según el proceso:



$$N_2O_{4\,(g)} \leftrightarrows 2\,NO_{2\,(g)}$$

Cuando se alcanza el equilibrio, la presión total en el matraz es 2'27 atmósferas. Calcula:

a) El grado de disociación del tetróxido de dinitrógeno.
b) El valor de K_p.

(Selectividad LOGSE, UPV Setiembre 95)

PROBLEMA Nº 9

En un recipiente cerrado de 1 litro, calentado a 35°C, se introducen 46 gramos de tetróxido de dinitrógeno, estableciendo el equilibrio:



$$N_2O_{4\,(g)} \leftrightarrows 2\,NO_{2\,(g)}$$

Sabiendo que ha dicha temperatura K_C = 0'0125 calcula:

a) El grado de disociación del N_2O_4
b) La presión total en el interior del recipiente.

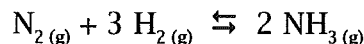
Masas atómicas: N = 14 ; O = 16

(Selectividad LOGSE, UPV Junio 96)

PROBLEMAS de QUIMICA

PROBLEMA Nº 10

La síntesis de Haber para la obtención de amoníaco consiste en el proceso:



$$N_{2\,(g)} + 3\,H_{2\,(g)} \leftrightarrows 2\,NH_{3\,(g)}$$

Si se aumenta la temperatura de un recipiente que contenga nitrógeno, hidrógeno y amoníaco en equilibrio, se observa que aumenta la cantidad de nitrógeno e hidrógeno, disminuyendo la cantidad de amoníaco.

a) Explica si la síntesis de Haber es un proceso endotérmico o exotérmico.

b) Explica en qué condiciones un proceso endotérmico puede ser espontáneo.

(Selectividad LOGSE, UPV Junio 96)

PROBLEMA Nº 11

En un matraz cerrado de 10 litros se introducen 0'2 moles de hidrógeno y 0'4 moles de iodo y se calienta hasta 400°C. A dicha temperatura, para el proceso:



$H_{2\,(g)} + I_{2\,(g)} \leftrightarrows 2\,HI_{(g)}$ la constante es $K_c = 55$.

Calcular: (a): el número de moles de cada sustancia en el equilibrio. (b): la presión total del sistema.

(Selectividad LOGSE, UPV Setiembre 96)

PROBLEMA Nº 12

Industrialmente el metanol se puede obtener por hidrogenación del monóxido de carbono según el proceso:



$$CO_{(g)} + 2\,H_{2\,(g)} \leftrightarrows CH_3OH_{(g)} \quad \Delta H < 0$$

Explica como influirían en la obtención de metanol:

a) El aumento de presión.

b) El aumento de temperatura

c) La adición de agua, en la que se disuelve el metanol pero no el hidrógeno ni el monóxido de carbono.

d) La presencia de un catalizador.

(Selectividad LOGSE, UPV Setiembre 96)

PROBLEMA Nº 13

Se ha introducido 2'5 moles de PCl_5 en un recipiente de 10 litros, previamente evacuado, y que se encuentra a 270°C, cerrándolo herméticamente. La presión en el interior del recipiente comienza a elevarse debido a la disociación del PCl_5 hasta que se estabiliza a 15'68 atmósferas. Sabiendo que la reacción es exotérmica, calcula razonadamente:

a) El valor de la constante K_c a la temperatura mencionada.

b) El número de moles de todas las especies que se encuentran en el equilibrio.

c) Razona, según Le Chatelier, la influencia de la temperatura y de la presión sobre el equilibrio.

185°C

PROBLEMA Nº 14

A 18°C y 1 atm de presión, el pentacloruro de antimonio gaseoso se disocia en un 30 % para dar tricloruro de antimonio y cloro, también gaseosos.

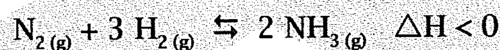
a) Escribe la ecuación del equilibrio correspondiente a la disociación del $SbCl_5$ y detarmina el valor de las dos constantes de equilibrio a la citada temperatura.

b) A la misma temperatura, calcula a qué presión el grado de disociación será el 60 %.

(Selectividad LOGSE, UPV Junio 97)

PROBLEMA Nº 15

En los siguientes equilibrios:



$$N_{2\,(g)} + 3\,H_{2\,(g)} \leftrightarrows 2\,NH_{3\,(g)} \quad \Delta H < 0$$



$$C_{(s)} + H_2O_{(g)} \leftrightarrows CO_{(g)} + H_{2\,(g)} \quad \Delta H > 0$$

Determinar qué ocurrirá cuando se llevan a cabo las siguientes acciones:

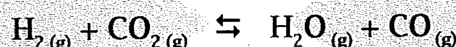
a) Un aumento de presión. b) Un aumento de temperatura.

c) La adición de gas hidrógeno. d) La presencia de un catalizador.

(Selectividad LOGSE, UPV Junio 97)

PROBLEMA Nº 16

En un recipiente de 10 litros, en el que previamente se ha hecho el vacío, se introducen 2 moles de hidrógeno y 2 moles de dióxido de carbono, calentándolos hasta 100°C. Sabiendo que a dicha temperatura para el equilibrio:



$$H_{2\,(g)} + CO_{2\,(g)} \leftrightarrows H_2O_{(g)} + CO_{(g)}$$

la constante K_C = 0'772, determina:

a) las concentraciones de todas las sustancias en el equilibrio.

b) el valor de K_P y la presión total en el interior del recipiente.

(Selectividad LOGSE, UPV Setiembre 97)

PROBLEMA Nº 17

En la siguiente reacción en equilibrio:



$$4\,NH_{3\,(g)} + 3\,O_{2\,(g)} \leftrightarrows 2\,N_{2\,(g)} + 6\,H_2O_{\,8g)} \quad \Delta H < 0$$

explica como afecta al equilibrio:

a) la disminución de presión.

b) el aumento de temperatura.

c) la eliminación de agua.

d) la presencia de un catalizador.

(Selectividad LOGSE, UPV Setiembre 97)

EQUILIBRIO DE SOLUBILIDAD
PROBLEMAS

1.- El producto de solubilidad del AgCl es de $1'1.10^{-10}$. Calcular la solubilidad de esta sal:
a) En agua pura.
b) En una disolución 0'1 M de NaCl.

2.- Una disolución acuosa contiene a 25° C iones bromuro, iones carbonato e iones fosfato en concentraciones respectivas de 1.10^{-3} M, 3.10^{-3} y 5.10^{-4} M. Determinar qué sal de plata precipitará primero al añadir a nuestra disolución, gota a gota y agitando, disolución diluida de nitrato de plata.

3.- Una disolución es 0'001 M en Sr(II) y 2 M en Ca(II). Si los productos de solubilidad del $SrSO_4$ valen respectivamente 10^{-7} y 10^{-5}, determinar:
a) ¿Qué catión precipitará primero al añadir lentamente sulfato de sodio 0'1 M?
b) ¿Qué concentración quedará del primero cuando empiece a precipitar el segundo?.

4.- A una temperatura de 25°C el producto de solubilidad del yodato de plomo (II) vale $3'3.10^{-14}$. Calcular la masa de yodato de plomo que se puede disolver en 100 l. de agua a dicha temperatura.
(pesos atómicos: O = 16 ; I = 127 ; Pb = 207'2)

5.- El hidróxido de magnesio es una sustancia poco soluble en agua a 25°C. Indicar la cantidad mínima de agua, expresada en gramos, necesaria para disolver 0'583 grs. de hidróxido de magnesio.
K_{ps} Hidrox. de magnesio = 10^{-10} ; Pesos atómicos: Mg = 24 ; O = 16 ; H = 1)

6.- Si se mezcla un disolución de carbonato sódico de concentración 10^{-4} molar con una disolución de cloruro bárico 10^{-3} molar, determinar si precipitará carbonato bárico cuyo producto de solubilidad es 8.10^{-9}.

7.- Calcular el productor de solubilidad del hidróxido de magnesio, sabiendo que su solubilidad es de 1 mg. En 100 ml. de agua. Masas atómicas: O = 16 ; H = 1 ; Mg = 24 .

8.- Calcule:
a) La solubilidad del acetato de plata en agua.
b) La masa de acetato de plata sólido que se disuelve en 1 dm^3 de solución de ácido nítrico 0'01 mol/dm^3.
c) La concentración de todas las especies químicas que quedan en la solución con ácido nítrico.
DATOS: K_{ps} $3'59.10^{-3}$ mol^2/dm^6 ; K_a (ácido acético) = $1'76.10^{-5}$ mol/dm^3.

9.- Calcula la concentración de los iones hierro(II), cianuro y hexacianoferrato(II) en una solución que se obtiene cuando se mezclan 0'5 dm^3 de solución de hierro(II), de concentración 1 mol/dm^3, con 0'5 dm^3 de solución de cianuro 12 mol/dm^3. K_f $[Fe(CN)_6]^{4-}$ = 1.10^{-24} mol^6/dm^{18}.

10.- ¿Precipita hidróxido de níquel(II) de una solución que contiene cloruro de níquel(II) 0'01 mol/dm^3, amoniaco 0'01 mol/dm^3 y cloruro de amonio 2 mol/dm^3?.
K_b (amoniaco) = $1'8.10^{-5}$ mol/dm^3 ; K_{ps} del hidróxido de níquel (II) = $5'54.10^{-16}$ mol^3/dm^9

11.- A 20°C la solubilidad del yoduro de plomo es de 0'644 g. de sal por litro. Calcular el producto de solubilidad del yoduro de plomo.

12.- El producto de solubilidad del fosfato tricálcico es $1'3.10^{-25}$. Calcular la solubilidad expresada en, gr. de la sal, en iones PO_4^{3-} y en iones Ca^{2+} por litro.

NOMBRE Y APELLIDOS: .... FECHA: ....

ASIGNATURA:.. CURSO: ....

PROBLEMAS DE ÁCIDOS Y BASES

PROBLEMAS DE ÁCIDOS Y BASES (edtx)

1) Calcule el pH de una disolución $2'0.10^{-3}$ M de hidróxido de bario. (edtx 8)

2) Una disolución acuosa 0'1 M de ácido monoprótico tiene un grado de ionización del 2'7 %. Determine: la constante de ionización del ácido, el pH de la disolución y la concentración del ácido en forma molecular presente en la disolucion. (edtx 11)

3) La aspirina, ácido acetil salicílico, es un ácido monoprótico débil de constante de acidez Ka = $2'64.10^{-5}$ mol/l. Calcule el pH que se obtiene al disolver 0'5 g de aspirina (una tableta) en 100 ml de agua. (Aspirina: $C_9O_4H_8$) . (edtx 12)

4) Calcule el pH y el porcentaje de disociación del ácido cianhídrico en una disolución 0'02 M (edtx 13)

5) A 25°C, una disolución 0'1 M de amoniaco tiene un pH = 11,12. Determine la constante de basicidad del amoniaco y la de acidez del ion amonio. (edtx 14)

6) Determine el % de moléculas de ácido fórmico disociadas en una disolución 0'05 M. (edtx 16) $k_a = 1'8.10^{-4}$

7) Determine la concentración de una disolución acuosa de amoniaco que tiene un pH = 12. (edtx 18) $K_b = 1'8.10^{-5}$

8) Teniendo en cuenta la primera constante de disociación del ácido sulfhídrico, determine el pH y el grado de disociación de una disolución saturada de ácido sulfhídrico en agua. Un litro de agua disuelve a 2'47 l de ácido sulfhídrico en c.n. Ka_1 H_2S = $9'5.10^{-8}$. (edtx 19)

9) Calcule el pH y el grado de ionización del ácido acético en una disolución formada por un litro de ácido acético 0'5 M a la que se añaden 2.10^{-3} moles de ácido nítrico. Ka (acético) = $1'8.10^{-5}$ (edtx 20)

10) Calcule el pH de la disolución resultante de mezclar 40 ml de una disolución 0'2 M de ácido nítrico con 60 ml de una disolución 0'2 M de hidróxido sódico. (edtx 33)

11) Determine la riqueza, en % en masa, de una disolución de hidróxido de calcio de densidad 1'02 g/ml para cuya neutralización se precisaron 30 ml de una disolución 0'1 M de ácido clorhídrico. (edtx 34)

12) Para valorar 20 cm^3 de una disolución de ácido acético se precisaron 32 cm^3 de hidróxido sódico 0'145 M. determine la concentración del ácido, el pH del punto de equivalencia y el indicador que se debe usar en esta valoración. (edtx 35)

13) A 10 ml de una disolución de amoniaco de densidad 0'9 g/ml y 26 % en masa se le añade agua hasta completar 100 ml. Determine el pH de la disolución resultante. Si la disolución anterior se neutraliza completamente con 15 ml. de una disolución de ácido clorhídrico, calcule la molaridad de esta disolución. (edtx 36)

PROBLEMAS de QUIMICA

Ácidos y Bases

Problema nº 2.1
Calcular el pH de una disolución 10^{-12} M de ácido benzoico si la constante de este ácido vale, Ka = $6'65.10^{-5}$.

Problema nº 2.2
A 25° el grado disociación de un disolución acuosa de ácido acético 0'101 M vale, α = 0'0099. Calcúlese el pH de la misma y la misma y la constante de ionización del ácido acético a dicha temperatura.

Problema nº 2.3
Calcular cuántos ml. de una disolución 1 N de hidróxido de sodio serían necesarios para neutralizar 50 ml. de una disolución 2 N de ácido tartárico y ¿cuántos gramos de hidróxido de sodio existen en ese volumen de disolución?

Problema nº 2.4
a) ¿Cuántos centímetros cúbicos de disolución de ácido clorhídrico de riqueza 40 % y densidad 1'2 g/cc hacen falta para preparar 5 l. de disolución 0'1 N de dicho ácido?
b) Una vez preparada dicha disolución se toman 150 cc y se valoran con disolución de hidróxido de sodio 0'4 N, gastándose 36'5 cc. de ésta última. ¿Cuál será la verdadera normalidad de la disolución de ácido clorhídrico?
Cl = 35'5 y H = 1

Problema nº 2.5
Calcular:
a) los gramos de KOH que hay que añadir a 250 g. de agua para obtener una solución de pH = 10
b) los gramos de HCl que se necesitan añadir a 250 g de agua para obtener una solución de pH = 3.
c) Calcular los cm^3 de una disolución 0'1 N de HCl que serán necesarios para neutralizar la disolución indicada en el apartado (a).
Cl = 35'5 ; H = 1 ; K = 39'1 ; O = 16

Problema nº 2.6
Cuando se alcanza el punto de equivalencia en una valoración ácido-base, explique razonadamente si cada una de las siguientes afirmaciones es correcta o no:
a) El número de moles de ácido y de base que han reaccionado son iguales.
b) El pH de la disolución formado puede ser distinto de 7
c) Los volúmenes de ácido y de base consumida son iguales.

Problema nº 2.7
Se desea preparar 200 ml de ácido clorhídrico 0'4 N a partir de un ácido clorhídrico comercial 1'18 g/ml de densidad y una riqueza del 36'2 % en peso.
a) ¿Cuántos ml. de ácido comercial se necesitan?
b) Calcular la molaridad y la molalidad del ácido comercial.
c) Calcular le pH obtenido al añadir 15 ml. de hidróxido de sodio 0'15 M, a 5 ml. de ácido clorhídrico 0'4 N.
d) ¿Cuántos ml. de hidróxido sódico 0'15 M neutraliza exactamente a 5 ml de ácido clorhídrico 0'4 N?
DATOS: H = 1 : Cl = 35'5.

Problema nº 2.8
Calcular el pH de las siguientes disoluciones:
a) La disolución obtenida al mezclar 100 ml de ácido fluorhídrico 1'5 M y 200 ml de agua destilada.
b) 250 ml. de una disolución de acetato sódico 0'05 M.
DATOS: considerar que los volúmenes son aditivos. Las constantes de disociación ácida del ácido fluorhídrico y del ácido acético son, respectivamente $6'8.10^{-4}$ y $1'8.10^{-5}$.

Problema nº 2.9

Al añadir unas gotas de un indicador ácido-base a una solución acuosa desconocida, se observa color verde. El indicador tiene un intervalo de viraje de 3'8 a 5'4; a pH < 3'8 es amarillo, a pH > 5'4 es azul, y entre ambos el pH es verde.

Razonar cuál o cuáles de las soluciones siguientes, todas ellas de concentración 0'5 M, pueden ser la solución desconocida.

a) Acido nítrico.
b) Hipoclorito de sodio
c) Hidróxido de potasio
d) Cloruro de amonio.

DATOS: Constante de basicidad del amoníaco, K_b = 1'8.10^{-5} ; constante de acidez del ácido hipocloroso K_a = 3'1.10^{-8}.

Problema nº 2.10

En un matraz tenemos 100 cc de agua destilada. Calcular las variaciones en el pH, producidas cuando:

a) Se adicionan al matraz 10^{-3} moles de hidróxido de sodio.

b) A la disolución anterior se añade el mismo número de moles de protones que los moles contenidos en 45 cc de un gas ideal medido en condiciones normales.

Problema nº 2.11

Una disolución de hipoclorito sódico presenta un pH = 9'00. Calcular el grado de hidrólisis K_a = 3'7.10^{-8}.

Problema nº 2.12

Calcule la concentración molar de una disolución de ácido sulfúrico que tenga el mismo pH que otra de ácido acético 0'374 M. Datos: H = 1 ; C = 12 ; O = 16 ; S = 32 ; Ka = 1'8.10^{-5}.

Problema nº 2.13

Una muestra de 50 ml. de ácido sulfúrico 0'25 M se diluyó hasta 75 ml. La disolución obtenida necesitó 40 ml. de una disolución de hidróxido sódico para su neutralización.

a) Calcular la concentración de la disolución alcalina.

b) Calcular el pH de la disolución al mezclar 20 ml. de la anterior disolución ácida diluida y 20 ml de la de hidróxido sódico.



COLEGIO COMPAÑÍA DE MARÍA - San Sebastián
Bachillerato

Nombre y apellidos:.. Asignatura: ....

Fecha: .... Curso: ....

AUTOEXAMEN DE QUÍMICA

AUTOEXAMEN DE ÁCIDOS Y BASES

1. **El tornasol tiene su intervalo de viraje alrededor de 7. Se podrá utilizar en una valoración:**
   a) De un ácido fuerte con una base fuerte.
   b) De un ácido fuerte con una base débil.
   c) De un ácido débil con una base fuerte.
   d) De ningún ácido con ninguna base.
   e) Todas las anteriores son falsas.

2. **Sean los siguientes compuestos: (1) H_2O , (2) HCO_3 , (3) NH_3 y (4) H_2SO_4**
   a) Todas son sustancias anfóteras.
   b) Sólo (1) y (2) son anfóteras.
   c) El compuesto conjugado de (3) es un ácido.
   d) El compuesto conjugado de (4) es una base fuerte.
   e) Todas las anteriores son falsas.

3. **El pH de una disolución de NaCN:**
   a) Será neutra pues el CN^- es una base conjugada débil de un ácido fuerte (HCN)
   b) Será ácido.
   c) Es independiente de la concentración inicial de sal.
   d) Es inferior al de una disolución 0'1 M de HCl.
   e) Todas las anteriores son falsas.

4. **Sabiendo que K_a H_3BO_3 es $7'2.10^{-30}$ y que K_a de HF es $3'5.10^{-4}$**
   a) El H_3BO_3 es más débil que el fluorhídrico.
   b) $\alpha(HF) < \alpha'(H_3BO_3)$
   c) $BO_3H_2^-$ es una base más fuerte que F^-.
   d) BO_3^{3-} es un ácido muy débil.
   e) Todas las anteriores son verdaderas.

5. **Si K_b de la metil amina es $5'0.10^{-4}$**
   a) El metil amonio es una base fuerte.
   b) K_a del metil amonio es 2000.
   c) K_a de metil amonio es 2.10^{-11}.
   d) El pH de una disolución 1 M de metil amina será aproximadamente 11'6.
   e) Todas las anteriores son falsas.

6. **Teniendo en cuenta que K_a para H_sCO_3 es $4'3.10^{-7}$ y que K_a para el HCO_3^- es $5'61.10^{-11}$, para el equilibrio: $HCO_3^- + HCO_3^- \leftrightarrows H_2CO_3 + CO_3^{2-}$**
   a) El equilibrio está desplazado a la derecha.
   b) K_c del equilibrio vale 7678'6.
   c) K_c del equilibrio vale $1'78.10^{-4}$.
   d) K_c del equilibrio vale $1'3.10^{-4}$.
   e) Todas las anteriores son falsas.

7. Sabiendo que pH (H_2O – de río) = 7 y que pH (mar) > pH (H_2O) y que una fábrica ha tenido una fuga de cianuros (CN^-) al agua:

a) Es mejor que hubiese sido al agua de mar.
b) Es mejor que hubiese sido al agua de río.
c) Bajaría el pH del agua del río.
d) Aumentaría el pH del agua del río.
e) Todas las anteriores son falsas.

8. En la hidrólisis del propanoato sódico:

a) Se forma igual número de Na^+ que de propanoato.
b) El pH de la disolución será > que siete.
c) El propanoato reaccionará con el agua pero el Na^+ no.
d) Proviene de la neutralización de una base fuerte con un ácido débil.
e) Todas las anteriores son verdaderas.

9. Para la neutralización de 150 ml de HNO_3 0'2 N

a) Hacen falta 200 cm^3 de NaOH 2 N.
b) Hacen falta 150 ml de H_2SO_4 0'1 M.
c) Hacen falta 150 ml de H_2SO_4 0'2 N.
d) Hace falta litro y medio de disolución de hidróxido de bario 0'01 M.
e) Todas las anteriores falsas.

10. Tras una neutralización:

a) Se ha vertido el mismo número de moles.
b) Se han vertido el mismo número de moles cualquier ácido que de cualquier base.
c) Se han vertido el mismo número de equivalentes cualquier ácido que de cualquier base.
d) El pH resultante siempre es igual siete.
e) Todas las anteriores son verdaderas.

11. En una disolución de amoniaco 0'4 M (K_b = 1'8.10^{-5} mol/l), se cumple que:

a) pH = 13'2 y α=0'67
b) pH = 13'2 y α = 0'33
c) pH = 11'4 y $[NH_4^+] < [OH^-]$
d) pH = 11'4 y α = 0'67
e) Todas anteriores son falsas.

12. Una sustancia que se use como indicador:

a) Tiene que coincidir su pH de viraje con el punto de equivalencia.
b) Puede ser un ácido fuerte.
c) Puede ser una base fuerte.
d) Tiene que ser un pH de viraje básico si se valora NH_3 con HCl.
e) Todas las anteriores son falsas.

LEYES DE FARADAY

* Michael Faraday (1791 - 1867)

* Primera ley de Faraday:

Las masas de las sustancias depositadas o liberadas en cada electrodo durante una electrolisis son proporcionales a la cantidad de electricidad que ha pasado a través de la celda electrolítica.

* Segunda ley de Faraday

Para una misma cantidad de corriente eléctrica, las masas depositadas en los electrodos son proporcionales a los equivalentes químicos de las sustancias.

Matemáticamente estas dos leyes se resumen en:

$$M = Eq \cdot I \cdot t$$

- Eq: es el equivalente electroquímico, que es la masa de sustancia liberada por el paso de un culombio (1 C.)
- El equivalente químico de una sustancia es la masa que se deposita de dicha sustancia cuando pasa 1 mol de electrones, es decir, 1 faraday (96.472 C)

1 Eq -------------------- 1 Cul.

1 Eq Quim --------------- $9{,}6485309 \cdot 10^4$ cul

por lo tanto: $Eq = \frac{Eq \ químico}{9'6485309 \cdot 10^4}$ de donde:

$$m = \frac{Eq \ químico \cdot I \cdot t}{9'46485309 \cdot 10^4}$$

como $Eq \ quim = \frac{M}{z}$, siendo "z" la valencia

$$m = \frac{M}{z} \cdot \frac{I \cdot t}{F}$$

Ejemplo C

Determine la cantidad de cobre que deposita, durante 30 min, una corriente de 10 A, que circula por una disolución de sulfato de cobre (II)

Ejemplo D

En la electrolisis del bromuro de cobre (II) en agua, en uno de los electrodos se depositan 0'500 g. de cobre. ¿Cuántos gramos de bromo se formarán en el otro electrodo?. Escriba las reacciones anódica t catódica.

Ejercicio F

Exprese el valor del equivalente-gramo y del equivalente electroquímico de la plata, cobre y aluminio. Las masas atómicas respectivas de estos elementos son: 107'87, 63'45 y 26'98 respectivamente.



PROBLEMAS DE ELECTROQUIMICA



Problema nº 1

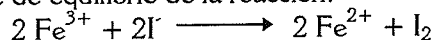
Calcular la constante de equilibrio de la pila $Sn_{(s)} | Sn^{2+} || Ag^{+} | Ag_{(s)}$, sabiendo que su *fem* es de 0'965 v.

Problema nº 2

El potencial normal de Fe^{3+}/Fe^{2+} es 0'77 v.¿Cómo se ve afectado este potencial cuando en una disolción la concentración de Fe^{3+} es doble que la Fe^{2+}?.

Problema nº 3

Calcular el potencial y la constante de equilibrio de la reacción:



$$2\,Fe^{3+} + 2I^{-} \longrightarrow 2\,Fe^{2+} + I_2$$

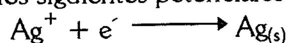
sabiendo que los potenciales normales de Fe^{3+}/Fe^{2+} e I_2/I^{-} son 0'77 v. y 0'53 v., respectivamente.

Probelma nº 4

Una cuba electrolítica contiene 1000 cc. de una disolución de sulfato de cobre(II). Se hace pasar una corriente de dos amperios durante una hora, al cabo de la cual se ha depositado completamente todo el cobre. ¿Cuál era la molaridad de la disolución inicial de sulfato de cobre (II)?.

Problema nº 5

Dados los siguientes potenciales estándar de reducción:



$Ag^{+} + e^{-} \longrightarrow Ag_{(s)}$ $\qquad E^{\circ}_1 = 0'7991$ v.



$AgCl_{(s)} + e^{-} \longrightarrow Ag_{(s)} + Cl^{-}$ $\qquad E^{\circ}_2 = 0'2225$ v.

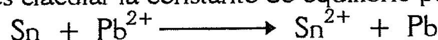
calcular el producto de solubiliad del cloruro de plata.

Problema nº 6

En la electrolisis del bromuro de cobre(II) en agua, en uno de los electrodos se depositan 0'500 grs. de cobre. ¿Cuántos gramos de bromo se formarán en el otros electrodo?. Escribir las reacciones anódica y catódica.

Problema nº 7

A partir de los potenciales normales clacular la constante de equilibrio para la reacción:



$$Sn + Pb^{2+} \longrightarrow Sn^{2+} + Pb$$

Problema nº 8

Calcular el tiempo que se necesitará para depositar 10 grs. de cadmio en el cátodo en la electrolisis de una disolución de sulfato de cadmio, empleando una corriente de 2'5 amperios. ¿Qué gas y qué volumen del mismo en condiciones normales se desprenderá en el ánodo en el mismo tiempo?.Datos: Cd = 112'4 ; S = 32 ; O = 16.

PROBLEMAS de QUIMICA

Reacciones REDOX

Ejercicio nº 1

Indicar el número de oxidación de cada elemento en los siguiente compuestos o iones:

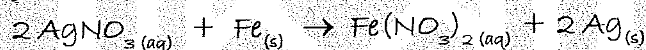
a) ion dicromato
b) ion sulfito
c) tiosulfato sódico
d) peróxido de bario
e) ion dihidrogenosulfato
f) pentafluoruro de bromo
g) hidracina
h) formaldehído
i) ácido acético
j) 1,3 – propanodiol

Ejercicio nº 2

¿Qué diferencia existe entre número de oxidación y valencia?. Razone las respuestas utilizando ejemplos.

Ejercicio nº 3

Indique si los siguientes enunciados son verdaderos o falsos para la siguiente reacción:

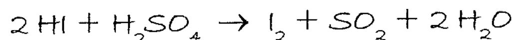


$$2\,AgNO_{3\,(aq)} + Fe_{(s)} \rightarrow Fe(NO_3)_{2\,(aq)} + 2\,Ag_{(s)}$$

a) Los iones Ag^+ actúan como reductores.
b) Los iones NO_3^- actúan como oxidantes.
c) El $Fe_{(s)}$ es el agente reductor.
d) Los iones Ag^+ actúan como oxidantes.
e) El $Fe_{(s)}$ se ha oxidado ha Fe^{2+}.
f) El $Fe_{(s)}$ se ha reducido a Fe^{2+}.
g) Los iones Ag^+ se han reducido a $Ag_{(s)}$
i) El $Fe_{(s)}$ es el oxidante conjugado de los iones Fe^{2+}.
j) El $Ag_{(s)}$ es el reductor conjugado de los iones Ag^+.

Ejercicio nº 4

Para la reacción:



$$2\,HI + H_2SO_4 \rightarrow I_2 + SO_2 + 2\,H_2O$$

indicar:

a) cuál es el oxidante y cuál el reductor.
b) qué átomos se oxidan y cuáles se reducen.
c) los pares redox que intervienen en la reacción.

Ejercicio nº 5

De las siguientes reacciones (sin ajustar), decir cuáles son de oxidación-reducción y, en éstas, indicar qué átomos se oxidan y cuáles se reducen:

a) $Cu + HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + NO + H_2O$

b) $Cd(NO_3)_2 + H_2S \rightarrow CdS + HNO_3$

c) $CaS + Cl_2 \rightarrow CaCl_2 + S$

d) $Al(OH)_3 + NaOH \rightarrow AlO_2Na + H_2O$

e) $Al + NaOH + H_2O \rightarrow AlO_2Na + H_2$

f) $CH_2 = CH_2 + Br_2 \rightarrow CH_2Br - CH_2Br$

g) $NH_4NO_3 \rightarrow N_2O + H_2O$

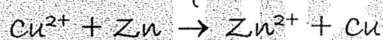
h) $AgNO_3 + ZnCl_2 \rightarrow AgCl + Zn(NO_3)_2$

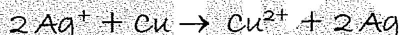
Ejercicio nº 6

El nitrógeno puede actuar con distintos números de oxidación, desde −3 hasta + 5, formando diferentes compuestos. De los que se dan a continuación indicar: cuáles pueden actuar sólo como oxidantes cuáles sólo como reductores, y cuáles bien como oxidantes y bien como reductores: NH_3, NH_4Cl, $(NH_4)_2CO_3$, NO, H_2N-NH_2, N_2O, NO_2, N_2O_5, KNO_3 y HNO_3.

Ejercicio nº 7

Teniendo en cuenta que las reacciones


$Cu^{2+} + Zn \rightarrow Zn^{2+} + Cu$

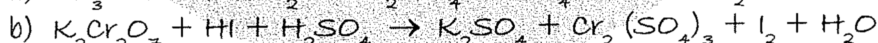

$2\,Ag^{+} + Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2\,Ag$

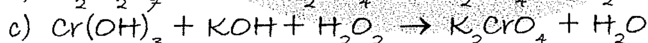
están completamente desplazadas hacia la derecha, ordenar los metales Ag, Cu y Zn, según su poder reductor, y los iones Ag^{+}, Cu^{2+} y Zn^{+2}, según su poder oxidante.

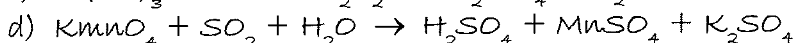
Ejercicio nº 8

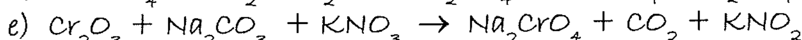
Ajuste las siguientes reacciones por el método del ion-electrón:

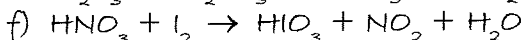

a) $CrI_3 + KOH + Cl_2 \rightarrow K_2CrO_4 + KIO_4 + KCl + H_2O$

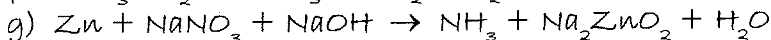

b) $K_2Cr_2O_7 + HI + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + I_2 + H_2O$


c) $Cr(OH)_3 + KOH + H_2O_2 \rightarrow K_2CrO_4 + H_2O$


d) $KMnO_4 + SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + MnSO_4 + K_2SO_4$


e) $Cr_2O_3 + Na_2CO_3 + KNO_3 \rightarrow Na_2CrO_4 + CO_2 + KNO_2$


f) $HNO_3 + I_2 \rightarrow HIO_3 + NO_2 + H_2O$


g) $Zn + NaNO_3 + NaOH \rightarrow NH_3 + Na_2ZnO_2 + H_2O$

Ejercicio nº 9

Aplicando el método del ion-electrón, ajuste la reacción siguiente, razonando quién el el oxidante y quién es el reductor: permanganato potásico + cloruro potásico + ácido sulfúrico para dar sulfato de manganeso (II) + sulfato potásico + cloro gas y agua. Conociendo que el peso del permanganato es 158, ¿cuál es el peso equivalente de este compuesto?.

Ejercicio nº 10
El arsénico monoatómico reacciona con el ácido nítrico en disolución transformándose en ácido ortoarsénico, a la vez que se desprende monóxido de nitrógeno (II). Ajusta la ecuación por el método del ion electrón y calcula el volumen de monóxido de nitrógeno que se desprendería en condiciones normales al atacar 10 gramos de arsénico con exceso de ácido nítrico, suponiendo que el rendimiento de la reacción es del 80 % en peso.

Ejercicio nº 11
Aplicando el método del ion-electrón, ajuste la reacción siguiente: cloro gas + hidróxido sódico para dar clorito sódico más cloruro sódico y agua.

Ejercicio nº 12
Se hacen reaccionar 50 gramos de permanganato potásico en exceso de ácido clorhídrico, y se produce la siguiente reacción: permanganato potásico más ácido clorhídrico para dar cloruro potásico más cloruro de manganeso (II) más cloro gas y agua.

a) Escriba y ajuste la ecuación por el método del ion-electrón.

b) Halle el número de equivalentes que existen en los gramos de permanganato.

c) Halle el número de moléculas de cloro que se liberan en la reacción.

Ejercicio nº 13
El dicromato potásico, en ácido sulfúrico concentrado, oxida a los iones ioduro a iodo, reduciéndose a Cr^{3+}.

a) Ajuste la ecuación por el método del ion-electrón.

b) Calcule la cantidad mínima de dicromato 0'1 M que necesitará para oxidar completamente 300 cc de una disolución de ioduro sódico 0'3 M.

Ejercicio nº 14
Ajuste por el método del ion-electrón la siguiente reacción:
cloruro sódico + permanganato potásico + agua → cloro gas + dióxido de manganeso + hidróxido de sodio.

Ejercicio nº 15
Calcular el volumen de una disolución acuosa 0'050 M de $K_2Cr_2O_7$ que se necesitarían para oxidar a yodo el yoduro potásico contenido en 500 cm^3 de una disolución 0'150 M de KI.

PROBLEMAS de QUIMICA

Ejercicio nº 16

Dados los potenciales de reducción estándar E° Fe^{+3}/Fe^{+2} = 0,77 V y E° Pb^{+2}/Pb = -0,13 V.

a) Justificar el sentido en el que se producirá la siguiente reacción:

$$Pb^{+2} + 2\,Fe^{+2} \rightarrow Pb + 2\,Fe^{+3}$$

b) Calcula la f.e.m. de la pila y represéntala correctamente

c) Cuando se alcanza el equilibrio en la reacción química:

c1) ¿cuánto valdrá la f.e.m. de la pila?

c2) ¿Cuál será el valor de Kc de la reacción?

Ejercicio nº 17

Se forma una pila por asociación de un electrodo de níquel introducido en una disolución 0,1 M de sulfato de níquel (II) y un electrodo de platino introducido en una disolución de pH= 3 y que contiene iones $Cr_2O_7^{-2}$ e iones Cr^{+3} en concentración 1 M. Los potenciales normales de los electrodos Ni^{+2}/ ni y $Cr_2O_7^{-2}/Cr^{+3}$ son −0,25 V y 1,33 V, respectivamente.

a) Representar la pila

b) Calcular su f.e.m.

Ejercicio nº 18

Una pila consta de un electrodo de platino introducido en una disolución de pH=4 que posee iones MnO_4^- = 1M y Mn^{+2}= 10^{-2}M y un electrodo de cobre introducido en una disolución de sulfato de cobre (II) 0,1 M.

a) Representar la pila

b) Calcular su f.e.m.

c) ¿Cómo variará la f.e.m. si al añadir un ácido al primer electrodo el pH varía hasta 1?

Datos E° MnO_4^-/Mn^{+2}= 1,507 V ; E° Cu^{+2}/Cu = 0,35 V

Ejercicio nº 19

Una pila tiene un electrodo de plata en disolución de nitrato de plata y otro electrodo de cadmio en disolución de cloruro de cadmio. Si su f.e.m. es de 1,20 V y el electrodo de plata aumenta de peso a medida que funciona la pila: a) indica la reacción que tiene lugar en cada electrodo, la polaridad de ambos y el potencial normal de reducción del electrodo de cadmio dado que E° Ag^+/ag= 0,8 V; b) calcula la f.e.m. si la concentración de ambas sales es 0,1 M

Ejercicio nº 20

Con láminas de Zn, plata y cobre, sales de estos elementos y material diverso de laboratorio: a) indica la pila de potencial estándar más elevado que se podrá preparar y aclara cuál es el ánodo y el cátodo y el sentido de circulación de los electrones; b) ¿cómo prepararías la pila en el laboratorio?

Datos: E° Cu+2 / Cu= 0,34V; Zn^{+2}/Zn= -0,76 V ; Ag^+/Ag= 0,8 V.

Ejercicio nº 21

Una célula electrolítica contiene 2 litros de una disolución de sulfato de cobre (II). Después de pasar una corriente eléctrica de 1,3 A durante 18 horas se deposita todo el cobre de la disolución. Calcule razonadamente la concentración en g/l de la disolución inicial de sulfato de cobre. Datos S= 32; O = 16; H = 1

Ejecicio nº 22

En la electrolisis de una disolución de cloruro de cobre (II) se obtiene cloro y cobre. Si se electrolizan 200 gramos de una disolución de cloruro de cobre (II) al 10% en peso con una corriente de 5 A durante 30 minutos:

a) Fórmula las semirreacciones del cátodo y del ánodo
b) Calcula la masa de cobre depositado y el volumen de oxigeno, medidos a 27ºC y 10^5 Pascales, que se obtienen
c) Calcula la composición final de la disolución expresándola en % en peso.

Ejercicio nº 23

Tres cubas electrolíticas conectadas en serie contienen disoluciones acuosas de nitrato de plata la primera, nitrato de cadmio la segunda y de nitrato de cinc la tercera. Cuando las tres cubas son atravesadas por la misma cantidad de corriente, justifique si serán ciertas o no las siguientes afirmaciones:

a) En el cátodo se depositará las misma cantidad de masa en las tres cubas.
b) En las cubas segunda y tercera se depositará el doble número de equivalentes gramo que en la primera
c) En las cubas segunda y tercera se depositará la misma cantidad de sustancia

Ejercicio nº 24

Una corriente de 4 amperios circula durante 1 hora y 10 minutos a través de dos células electrolíticas que contienen, respectivamente, sulfato de cobre (ii) y cloruro de aluminio.

a) Escriba las reacciones que se producen en el cátodo de ambas células electrolíticas
b) Calcule los gramos de cobre y de aluminio metálico que se habrán depositado. datos Cu= 63,5; Al= 27

Ejecicio nº 25

Se desea niquelar, con espesor de 0,1 mm, una pieza cilíndrica de 10 cm de altura y 3 cm de radio de la base. Para ello se somete a electrolisis en baño de una sal niquelosa. Sabiendo que la densidad del níquel es 8,8 g/cc y que la intensidad de corriente es 10 A, calcular el tiempo que durará la electrolisis.

Ejecicio nº 26

Se desea platear por electrolisis, una superficie metálica de 12,5 cm^2 y 1 mm de espesor. Se utiliza una corriente eléctrica de intensidad 2,5 A. Calcule el tiempo necesario para la electrolisis y la cantidad de electricidad necesaria si el rendimiento de corriente e del 80%. Datos Ag= 108 , densidad de la plata= 10,5 g/cc.

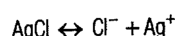
DISOLUCIÓN DE PRECIPITADOS MEDIANTE LA FORMACIÓN DE IONES COMPLEJOS

Se trata de una de las formas más utilizadas para disolver precipitados o impedir que precipiten ciertos cationes.

Bajo el título de **iones complejos** o **compuestos de coordinación** se engloban todas aquellas sustancias que están constituidas por grupos de moléculas y/o iones - llamados *ligandos*- enlazados a un átomo o ion.

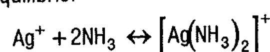
Se va a tomar como ejemplo el intento de disolución de dos sales de plata, el cloruro de plata(AgCl) y el ioduro de plata (AgI)

El amoniaco NH_3 forma un complejo con el ion Ag^+, retirándolo del equilibrio de solubilidad que es:



$$AgCl \leftrightarrow Cl^- + Ag^+$$

La plata Ag^+ reacciona con el amoniaco según el siguiente equilibrio:



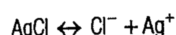
$$Ag^+ + 2NH_3 \leftrightarrow \left[Ag(NH_3)_2\right]^+$$

La constante de este equilibrio K_f, llamada *constante de formación o de estabilidad* tendrá la siguiente expresión:

$$K_f = \frac{\left[\left[Ag(NH_3)_2\right]^+\right]}{\left[Ag^+\right]\cdot\left[NH_3\right]^2}$$

Dado que K_{ps} de AgCl = 10^{-10} aproximadamente, una disolución saturada de cloruro de plata tendrá una $[Ag^+]$ de 10^{-5}.

Si añadimos amoniaco con una concentración 0'1M la $[Ag^+]$ debida al equilibrio del ión complejo es menor que 10^{-5} a que $K_f = 10^{8}$. Por eso, al haber una concentración mayor que la debida al equilibrio en virtud de LeChatelier éste reaccionará consumiendo Ag^+, es decir, secuestrándolo del medio acuoso. Al disminuir su concentración el equilibrio de solubilidad:

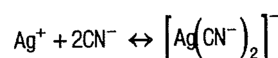


$$AgCl \leftrightarrow Cl^- + Ag^+$$

se desplaza hacia la derecha favoreciéndose la solubilidad del AgCl.

Sin embargo, para esta misma concentración de amoniaco, el ioduro de plata (AgI) no se disuelve debido a que el K_{ps} del ioduro de plata es 10^{-16} y, por lo tanto, la $[Ag^+]$ será 10^{-8}, menor que la existente en el equilibrio de formación del complejo. Por lo tanto, al no haber exceso de plata el equilibrio de formación del ion no la consume.

La **solución** a este problema pasa por añadir otro compuesto que forme iones complejos con una K_f mayor. Este puede ser el NaCN, ya que los iones cianuro CN^-, forman un nuevo compuesto de coordinación con la plata según el equilibrio:



$$Ag^+ + 2CN^- \leftrightarrow \left[Ag(CN^-)_2\right]^-$$

de K_f

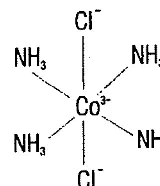
$$K_f = \frac{\left[\left[Ag(CN^-)_2\right]^-\right]}{\left[Ag^+\right]\cdot\left[CN^-\right]^2} = 10^{21}$$

Ahora la concentración de plata proveniente del equilibrio de solubilidad será mayor que la proveniente del equilibrio de formación del ion, por lo que éste reaccionará consumiéndola. Al disminuir la $[Ag^+]$ el equilibrio de solubilidad se desplazará hacia la derecha aumentando la cantidad de cloruro de plata disuelto.

NOMENCLATURA DE LOS IONES COMPLEJOS

Ya se ha comentado que se llaman **complejos** o **compuestos de coordinación** a las sustancias que constan de un átomo central, rodeado de un número determinado de átomos, moléculas o iones, que se comportan en el conjunto como una molécula positiva, negativa ó neutra.

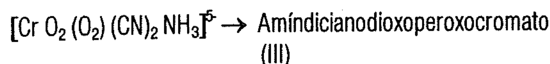
Sea el siguiente compuesto:

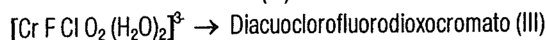


- Su átomo central es el Co.
- Tiene dos ligando aniónicos: Cl^-
- Tiene cuatro ligandos neutros: NH_3

NOMENCLATURA DE COMPLEJOS NEGATIVOS

Se nombran igual que los complejos neutros, pero terminando el átomo central en ATO, seguido del número de oxidación. Ejemplos:


$[Cr\ O_2\ (O_2)\ (CN)_2\ NH_3]^{5-}$ → Amíndicianodioxoperoxocromato (III)


$[Cr\ F\ Cl\ O_2\ (H_2O)_2]^{3-}$ → Diacuoclorofluorodioxocromato (III)

NOMENCLATURA DE SALES DERIVADAS DE LOS COMPLEJOS

Se nombra primero el anión, sea sencillo o complejo; cuando el anión es precisamente el ion complejo, se nombra terminando en ATO el átomo central, precediendo del nombre y proporción de los ligandos. Finalmente se nombra el metal.


$[Cu\ (NH_3)_4]\ (NO_3^-)_2$ → Bis [nitrato] de tetraamíncobre (II)

$Al_2\ [Pt\ (CN)_4]_3$ → Tris [tetracianoplatinato(II)] de dialuminio.

EJERCICIOS

FORMULAR

1) Ion tetraamíndicianocromo (III)
2) Ion tetraamíndiclorohierro (III)
3) Tetracarbonatodicloroferrato (III)
4) Diacudifluorodiperoxocromato (III)
5) Triacuotrinitrocromo (III)
6) Hexacianoferrato (II) tetrapotásico
7) Trifluoruro de hexaamíncobalto (III)
8) Diamíndihidroxocobre (II)
9) Hexaclorocobaltato(III) de aluminio
10) Dicloruro pentaamínclorocromo (III)
11) Hexacianoferrato (II) de potasio
12) Cloruro de hexaaquocobalto (II)
13) Sulfato de tetraamíncobre (II)
14) Pentacianonitrosilferrato(III) de amonio.
15) Ion tricloropeercloratoniccolato (II)
16) Triaminatricolorcobalto (III)
17) Ion pentacloronitruroosmiato (VI)
18) Ion tetrafluoroxocromato (V)
19) Ion hexaaquohierro (II)
20) Tetracarbonilniquel (IV)

NOMBRAR

1) $K_2\ [Pt\ Cl_4]$
2) $[Fe\ (CO)_2\ (H_2O)_4]\ SO_4$
3) $Na\ [Co\ (CN)_3\ (CO_2)\ (NO)]$
4) $[Cr\ Cl_3\ (H_2O)_3]$
5) $[Pt\ Cl_3\ NO_2\ (NH_3)_2]$
6) $[Ag\ (H_2O)_2]^+$
7) $[Cr\ Cl_3\ (NH_3)_3]$
8) $[Cr\ (H_2O)_6]^{3+}$
9) $Al\ [Co\ (NO_2)_6]$
10) $H_2\ [Pt\ Cl_4]$